ANNALES
DE
L'INSTITUT HENRI POINCARÉ

RECUEIL DE CONFÉRENCES
ET MÉMOIRES DE CALCUL DES PROBABILITÉS ET PHYSIQUE THÉORIQUE

M. BORN........	**Quelques problèmes de mécanique quantique**........................	205
	1. — *L'interprétation statistique de la mécanique quantique*......................	216
	2. — *La théorie quantique de la désintégration radioactive des noyaux atomiques. Remarque sur la catalyse chimique par absorption*...	226
	3. — *Sur la largeur naturelle des raies spectrales*	246
M. BRILLOUIN.	1. — **Quelques propriétés d'une équation aux dérivées partielles hyperbolique**.....................	265
	2. — **Sur quelques problèmes non résolus de la Physique mathématique classique. Propagation de la fusion**......................	285

FASCICULE III — VOLUME I

INSTITUT HENRI POINCARÉ
1, RUE PIERRE-CURIE, 1

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
ÉDITEURS
49, BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49

ANNALES

DE

L'INSTITUT HENRI POINCARÉ

RECUEIL DE CONFÉRENCES

ET MÉMOIRES DE CALCUL DES PROBABILITÉS ET PHYSIQUE THÉORIQUE

M. BORN........ **Quelques problèmes de mécanique quantique**........................ 205

1. — *L'interprétation statistique de la mécanique quantique*........................ 216

2. — *La théorie quantique de la désintégration radioactive des noyaux atomiques. Remarque sur la catalyse chimique par absorption* ... 226

3. — *Sur la largeur naturelle des raies spectrales* 246

M. BRILLOUIN. 1. — **Quelques propriétés d'une équation aux dérivées partielles hyperbolique**..................... 265

2. — **Sur quelques problèmes non résolus de la Physique mathématique classique. Propagation de la fusion**...................... 285

FASCICULE III VOLUME I

INSTITUT HENRI POINCARÉ

1, RUE PIERRE-CURIE, 1

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

ÉDITEURS

49, BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49

Quelques problèmes de mécanique quantique

PAR

M. BORN

MESDAMES, MESSIEURS,

Je regarde comme un grand honneur l'invitation de prendre la parole à Paris, la ville classique de la recherche physique, et j'en remercie de tout cœur mes collègues de Paris. Je ne l'ai acceptée qu'avec hésitation, parce que je ne parle qu'imparfaitement la langue française, et je vous demande en cela toute votre indulgence.

Le choix du sujet m'a causé quelques difficultés. En effet, j'ai publié, avec mon ami et collègue Jordan, un livre « La Mécanique élémentaire des Quanta » dont la composition nous a pris plus de deux années. Je n'ai pas eu le temps d'aborder un nouveau travail car ce livre n'a été fini qu'au début de décembre dernier. Je me permettrai donc de parler de quelques chapitres de ce livre, de mes propres travaux, qui ne sont pas encore terminés et des recherches de mes élèves.

Aujourd'hui je voudrais dire quelques mots de la *conception statistique de la mécanique des quanta*.

Vous savez tous que la merveilleuse découverte de M. Louis de BROGLIE sur la nature ondulatoire de la matière a donné lieu à une révolution dans le monde de la mécanique. La mécanique ondulatoire de SCHROEDINGER se rattache d'une façon directe aux idées de M. de BROGLIE. Tout d'abord, les deux savants ont beaucoup espéré qu'il serait possible d'éliminer tout à fait la conception du mouvement des particules (atomes, électrons, protons ou quanta

de la lumière) et de lui substituer des phénomènes ondulatoires. Mais il est démontré que cela ne peut se passer ainsi. Chaque phénomène peut s'interpréter de deux façons, l'une d'elles s'expliquant par la mécanique des particules, l'autre par la mécanique des ondes.

Un exemple nous permettra de saisir la différence entre ces deux interprétations ; considérons la répartition des particules dans l'espace après choc contre un obstacle quelconque. Si par exemple un faisceau d'électrons traverse une fente ou rencontre des atomes, il se produit un phénomène de diffraction dans la théorie des ondes, et un changement d'orbite dans la théorie des particules ; tous deux correspondent à des faits observables: d'une part on a pu constater des phénomènes d'interférence, et d'autre part on a pu aussi montrer la nature atomique des particules par leur dénombrement (scintillations ou compteur de GEIGER). Alors on peut dire, toutefois avec précaution : les ondes déterminent la probabilité de présence des particules.

On aboutit ainsi à une conception statistique de la mécanique ondulatoire, conception dont le développement formel est principalement dû à DIRAC, JORDAN, NEUMANN. HEISENBERG s'est efforcé d'interpréter les faits aussi bien que possible en montrant que la mesurabilité d'une grandeur physique a une limite absolue, donnée par la relation dite d' « incertitude »

$$\Delta p . \Delta q \geqq \frac{h}{4\pi},$$

où q est une coordonnée, p le moment conjugué, et le signe Δ l'intervalle dans lequel cette grandeur peut être trouvée par la mesure. Une mesure exacte de q exclut donc une mesure exacte de p, et, en fait, l'unité d'incertitude est la constante h de PLANCK.

On comprend facilement le sens de cette inégalité dans le langage des ondes. Si q se trouve dans l'intervalle Δq, on doit construire un paquet d'ondes, qui soit considérablement différent de zéro à l'intérieur de l'intervalle Δq. Pour cela, on a besoin de nombreuses ondes harmoniques $\sin \frac{2\pi x}{\lambda}$, et, puisque d'après de BROGLIE la longueur d'onde λ est liée au moment conjugué p par la relation $p = \frac{h}{\lambda}$, un grand Δp correspond à un grand $\Delta\lambda$. BOHR a repris plus précisément les conséquences physiques de cette « dualité » entre ondes et particules.

La mécanique des ondes ne semble donc pas conduire à des contradictions d'après cette conception statistique.

Vous savez déjà qu'avant la mécanique ondulatoire on avait proposé une autre modification de la mécanique classique; je veux parler de la mécanique des matrices, fondée par HEISENBERG. Il a été montré que celle-ci est tout à fait équivalente à la mécanique des ondes. Mais cette dernière s'est montrée si commode et si claire que les méthodes de la théorie des matrices se sont trouvées reléguées au second plan.

La raison principale en est que la mécanique des ondes opère avec des fonctions continues et des équations aux dérivées partielles, qui nous sont devenues famillières par un long usage. Mais cette similitude formelle avec la théorie classique ne doit pas nous empêcher de constater que les conceptions fondamentales de la théorie des quanta en diffèrent tout à fait. Les idées de BOHR sur les états stationnaires, et les transitions quantiques, sont caractéristiques pour la nouvelle mécanique des quanta. Le passage de cette théorie des éléments discontinus à la théorie classique des éléments continus se fait au moyen du principe de correspondance de BOHR, d'après lequel les lois de la mécanique classique sont des cas limites des lois quantiques.

Ce fait s'exprime clairement si l'on n'emploie pas la méthode des ondes mais la méthode des matrices. On a observé que l'application des matrices n'est pas plus difficile que les opérations différentielles, surtout s'il s'agit de systèmes à spectres discontinus. En outre on peut de cette manière non seulement établir très clairement l'interprétation statistique mais encore en déduire des conséquences comme la relation d'incertitude de HEISENBERG.

Je veux dire quelques mots sur ce sujet.

Nous admettons, avec HEISENBERG, que tout système mécanique peut être caractérisé par une matrice

$$q = \begin{pmatrix} q_{11} q_{12} \cdots \\ q_{21} q_{22} \cdots \\ \cdots\cdots \end{pmatrix} = (q_{nm}).$$

correspondant au développement en série de FOURIER d'une coordonnée q classique :

$$q(t) = \sum_k q_k e^{2\pi i \nu_k t}, \qquad \nu_k = \nu_0 \cdot k.$$

A chaque indice n correspond un terme ou valeur de l'énergie W_n et à chaque couple des termes (ou transition) n, m une fréquence

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h}(W_n - W_m).$$

En ajoutant aux éléments de la matrice des facteurs harmoniques par rapport au temps $q_{nm}e^{2\pi i \nu_{nm} t}$ on voit que les éléments de la diagonale q_{nn} sont les valeurs moyennes de la quantité q dans l'état n.

Cette simple constatation de HEISENBERG est notre point de départ pour l'établissement des lois statistiques. Avant de les traiter, nous devons dire quelques mots de la notation employée dans le calcul des matrices.

Le calcul des matrices

Nous prenons, comme définition de la somme et du produit de deux matrices :

$$(A + B)_{nm} = A_{nm} + B_{nm}$$
$$(AB)_{nm} = \sum_k A_{nk} B_{km}.$$

Nous notons par z^* le nombre conjugué d'un nombre complexe z (et non pas par $\bar{z}$, parce qu'en physique le tiret désigne la valeur moyenne).

La matrice adjointe d'une matrice $A = (A_{nm})$ est

$$A^+ = (A^+_{nm}) = (A^*_{mn}).$$

On a la règle

$$(AB)^+ = B^+ A^+.$$

Une matrice s'appelle matrice adjointe à elle-même ou hermitique quand $A = A^+$.

La matrice réciproque d'une matrice A est la matrice représentée par A^{-1} qui satisfait à la relation

$$AA^{-1} = A^{-1}A = 1,$$

où

$$1 = (\delta_{nm}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

est la matrice unité.

On a

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}.$$

Une matrice U s'appelle « unitaire » (ou orthogonale hermitique) si $UU^+ = 1$.

On peut aussi interpréter les matrices comme des opérations qui portent sur des vecteurs x ayant des composantes x_1, x_2,... (généralement complexes). Dans ce cas Ax est le vecteur de composantes

$$(Ax)_n = \sum_k A_{nk} x_k.$$

Le produit de deux vecteurs x, y est défini par

$$(x, y) = \sum_n x_n y_n^* = (y, x)^*.$$

La forme hermitique $\sum_{nm} A_{nm} x_n^* x_m$ appartenant à la matrice A peut être écrite de deux manières :

$$(Ax, x) = (x, A^+x) ;$$

car à cause de

$$A^+_{nm} = A^*_{mn}$$

on a

$$\begin{aligned}(x, A^+x) &= \sum_n x_n \Big(\sum_m A^+_{nm} x_m\Big)^* = \sum_m x_m \Big(\sum_n A^*_{mn} x_n\Big)^* \\ &= \sum_m x_m \Big(\sum_n A^+_{nm} x_n\Big)^* = \sum_m x_m \sum_n A_{nm} x_n^* \\ &= \sum_n \Big(\sum_m A_{nm} x_m\Big) x_n^* = (Ax, x).\end{aligned}$$

Comme longueur d'un vecteur on définit la grandeur

$$|x| = \sqrt{(x, x)}.$$

On appelle l'ensemble de tous les vecteurs x qui ont une longueur finie (malgré le nombre infini des dimensions) un « espace d'HILBERT » ; dans cet espace on fixe une métrique en supposant l'invariabilité de la longueur. Alors toutes les transformations permises des coordonnées sont unitaires ; car si $x = Ux^1$ est une transformation unitaire on a

$$(x, x) = (Ux^1, Ux^1) = (x^1, U^+Ux^1) = (x^1, x^1),$$

et en vertu de la réversibilité de la transformation, on conclut

$$U^{+}U = UU^{+} = 1.$$

Une forme quadratique (Ax, x) se transforme par la substitution

$$x = Ux^{1}$$

en

$$(Ax, x) = (AUx^{1}, Ux^{1}) = (U^{+}AUx^{1}, x^{1}) = (U^{-1}AUx^{1}, x^{1}),$$

ou bien la matrice A se transforme en

$$A^{1} = U^{-1}AU.$$

Soit F $(q_1, q_2,...)$ une fonction donnée, dont les variables indépendantes sont des matrices ; on a pour une transformation unitaire des variables $q_k' = U^{-1}q_kU$

$$F^{1} = F(q_1', q_2' \cdots) = U^{-1}F(q_1, q_2, \cdots)U.$$

Les fonctions F les plus importantes sont surtout celles qui sont hermitiques lorsque les matrices variables le sont également ; elles s'appellent fonctions adjointes à elles-mêmes.

On peut réduire toute matrice hermitique A à un système d'axes fondamentaux ; il existe toujours une matrice unitaire U telle que

$$U^{-1}AU = a = (a_k\delta_{kl}).$$

Les a_k sont les valeurs propres ou caractéristiques de A. Si on écrit

$$AU = aU$$

on peut faire opérer les deux membres de cette équation sur un vecteur arbitraire x^0, et si l'on pose

$$x = Ux^0,$$

on a

$$Ax = ax.$$

Les vecteurs qui satisfont à cette équation sont les vecteurs propres ou caractéristiques de A.

Dans la théorie d'HEISENBERG par exemple les W_n sont les valeurs propres de la matrice $H = (H_{nm})$, qui représente l'énergie du système dans un système de coordonnées q^0, p^0.

Si nous représentons des grandeurs physiques par des matrices, il sera commode de regarder toutes les matrices transformables

l'une en l'autre par une transformation unitaire comme représentant une même grandeur. On peut appeler cet ensemble de matrices un tenseur de l'espace d'HILBERT ; les matrices sont les représentants du tenseur dans les différents systèmes de coordonnées.

On peut aussi caractériser les points de l'espace d'HILBERT par des fonctions continues. Si $(x_1, x_2, \ldots)$ est un vecteur et $\varphi_1(q), \varphi_2(q), \ldots$ un système orthogonal complet de fonctions de la variable q, de sorte que

$$\int |\varphi_n(q)|^2 dq = 1, \qquad \int \varphi_n(q)\varphi_m^*(q)dq = 0, \qquad n \neq m$$

on peut construire la fonction

$$x(q) = x_1\varphi_1(q) + x_2\varphi_2(q) + \cdots\cdots ;$$

elle représente le vecteur x dans un système de coordonnées ayant un ensemble continu d'axes. En effet, si l'on écrit la variable q comme indice on a

$$x'_q = \sum_n \varphi_{qn}x_n$$

et cela signifie une transformation unitaire de matrice

$$\mathrm{U} = (\varphi_{qn}),$$

dont les éléments ont un indice continu et un indice discontinu.

Cet indice q continu peut être considéré comme le numéro des valeurs caractéristiques d'une grandeur physique (comme dans la théorie d'HEISENBERG par exemple l'indice discontinu n est le numéro des valeurs propres de l'énergie). Il y a un nombre infini de grandeurs physiques qui ont des valeurs caractéristiques $a_q = \varphi(q)$, fonctions continues de q. Parmi cet ensemble de grandeurs la plus simple est celle qui a les valeurs caractéristiques $a_q = q$; cette grandeur est notée simplement par le symbole q, et la même notation est aussi employée pour le tenseur correspondant.

Quand on veut distinguer les valeurs propres du tenseur on écrit avec DIRAC pour les valeurs propres q' ou q''. On peut donner une représentation du tenseur q au moyen d'une matrice symbolique, introduite par DIRAC. Pour cela on définit la fonction symbolique $\delta(q)$ de la variable réelle q, qui est nulle pour chaque valeur de q excepté $q = 0$, où elle devient infinie mais de manière que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(q)dq = 1.$$

Le sens exact de cette définition de DIRAC est le suivant : $\delta(q)$ est la limite d'un système de fonctions $\varphi_1(q)$, $\varphi_2(q)$, ... tel que

$$\lim_{n\to\infty} \varphi_n(q) = 0, \text{ pour } q \neq 0, \qquad \lim_{n\to\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(q)\varphi_n(q)dq = f(q)$$

pour toute fonction $f(q)$.

Maintenant nous pouvons voir qu'une représentation de la grandeur q est donnée par la matrice à indices continus

$$q_{q'q''} = (q'\delta(q' - q''))\ ;$$

car on a

$$\int q'\delta(q' - q'')x(q'')dq'' = q'x(q')$$

ou, plus brièvement

$$qx = q'x.$$

Cela veut dire : l'opération sur le vecteur x indiquée par q est la multiplication de x par la valeur propre q' de q.

Quand q est une coordonnée d'un système mécanique on peut se demander quelle est la représentation du moment conjugué p dans le système d'axes fondamentaux des q.

p est défini par la relation de commutabilité

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}.$$

Cette équation est satisfaite par l'opérateur

$$p = \frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dq'}\ ;$$

car on a pour un vecteur arbitraire $x\,(q')$

$$(pq - qp)x = \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{d}{dq'}q'x(q') - q'\frac{d}{dq'}x(q_{\prime})\right) = \frac{h}{2\pi i}x.$$

Pour représenter p sous forme d'une matrice il faut introduire la dérivée $\delta'(q)$ de la fonction δ ; alors on a

$$p_{q'q''} = \frac{h}{2\pi i}\delta'(q' - q'')\ ;$$

car on a par une intégration par parties :

$$\int \frac{h}{2\pi i}\delta'(q' - q'')x(q'')dq'' = \frac{h}{2\pi i}\frac{dx(q')}{dq'}.$$

Les valeurs propres p' de p sont définies par l'équation

$$px = \frac{h}{2\pi i}\frac{dx}{dq'} = p'x\,;$$

c'est une équation différentielle, qui a pour solution générale

$$x = ae^{\frac{2\pi i}{h}p'q'}.$$

Pour définir univoquement les valeurs propres de p' il faut se donner l'intervalle dans lequel q peut être choisi ; cela dépend de la signification physique de q. Quand q' peut prendre une valeur réelle quelconque il n'y a aucune restriction pour p' ; mais quand q' et $q' + 2\pi\alpha$ déterminent la même position du système mécanique, la fonction x doit être périodique par rapport à q' avec la période $2\pi\alpha$; on en tire

$$p' = \frac{h}{2\pi}\frac{n}{\alpha}, \qquad n = 0, \qquad \pm 1, \qquad \pm 2, \qquad \ldots.$$

En tout cas les fonctions $e^{\frac{2\pi i}{h}p'q'}$ sont les éléments de la matrice unitaire (à indices continus ou discontinus) $U_{q'p'}$ qui transforme le système d'axes de q en système d'axes de p.

Il y a quelque difficulté formelle à écrire la relation $UU^+ = 1$ sous forme d'intégrale ; car on a

$$\int U^{q'p^0}U^{p^0q''}dp^0 = \int e^{\frac{2\pi i}{h}p^0q'}e^{-\frac{2\pi i}{h}p^0q''}dp^0 = \int e^{\frac{2\pi i}{h}p^0(q'-q'')}dp^0$$

intégrale qui est divergente pour l'intervalle d'intégration

$$-\infty < p^0 < \infty, \qquad \text{pour} \qquad q' - q'' \neq 0.$$

Mais on peut substituer à cette intégrale la valeur moyenne

$$\lim_{a\to\infty}\frac{1}{2a}\int_a^a e^{\frac{2\pi i}{h}p^0(q'-q'')}dp^0 = \begin{cases} 1 \text{ pour } q' = q'' \\ 0 \text{ pour } q' \neq q''\,; \end{cases}$$

c'est-à-dire qu'on considère le système infini à spectre continu comme cas limite d'un système fini à spectre discontinu.

On peut traiter le calcul des opérations différentielles comme

$$p = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$$

de la même manière et avec les mêmes notations que le calcul

des matrices. Si A est un opérateur différentiel quelconque qui transforme une fonction $x(q)$ dans une autre $Ax(q)$, on peut définir le produit scalaire par une intégrale :

$$(Ax, x) = \int x^*(q) \cdot Ax(q) dq.$$

L'opérateur adjoint de A est défini par

$$(Ax, x) = (x, A^+ x),$$

c'est-à-dire

$$\int x^* \cdot Ax dq = \int x \cdot (A^+ x)^* dq.$$

Par exemple l'adjoint de

$$p = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \qquad \text{est} \qquad p^+ = p,$$

parce que

$$(x, p^+ x) = \int x \cdot (p^+ x)^* dq = \int x \cdot \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{dx}{dq} \right)^* dq = - \int x \frac{2\pi i}{h} \frac{dx^*}{dq} dq$$

et par intégration partielle

$$(x, p^+ x) = \int x^* \cdot \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial x}{\partial q} dq = \int x^* \cdot px dq = (px, x)$$

pour toutes les fonctions $x(q)$ qui sont nulles à l'infini.

Cette supposition est généralement nécessaire pour le domaine des fonctions $x(q)$ qui peuvent être considérées comme représentant des vecteurs dans l'espace d'HILBERT. Car pour cette classe de fonctions, la multiplication des opérateurs différentiels correspond d'une façon univoque à la multiplication des matrices à indices discontinus.

On définit la matrice de l'opérateur

$$A(p, q) = A\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}, q \right)$$

à l'aide d'une série de fonctions orthogonales $\varphi_1(q)$, $\varphi_2(q)$,...

$$A\varphi_n(q) = \sum_k A_{mn} \varphi_m(q),$$

dont les coefficients ont la valeur

$$A_{mn} = \int \varphi_m^* \cdot A\varphi_n dq = (A\varphi_n, \varphi_m) ;$$

ce sont les éléments de la matrice $A = (A_{mn})$. Si B est un autre opérateur, et $B = (B_{mn})$ la matrice correspondante, le produit des deux matrices a pour élément

$$(AB)_{mn} = \sum_k A_{mk}B_{kn} = \sum_k A_{mk}(B\varphi_n, \varphi_k) = (B\varphi_n, \sum_k A^*_{mk}\varphi_k),$$

puisque

$$c(x, y) = (cx, y) = (x, c^*y).$$

Mais

$$A^*_{mk} = A^+_{km},$$

alors

$$(AB)_{mn} = (B\varphi_n, \sum_k A^+_{km}\varphi_k) = (B\varphi_n, A^+\varphi_m) ;$$

et si les fonctions φ_n appartiennent à la classe dont nous venons de parler, on en tire

$$(AB)_{mn} = (AB\varphi_n, \varphi_m).$$

Cela veut dire que la matrice AB correspond au produit des opérateurs AB.

Si $F(p, q)$ est une fonction adjointe à elle-même des variables q, p d'un système mécanique, leurs fonctions propres $x(q)$ et leurs valeurs propres f sont données par l'équation différentielle

$$F(p, q)x(q) = fx(q).$$

On peut passer facilement à la représentation par matrices en posant

$$x(q) = \sum_n x_n\varphi_n(q),$$

où les $\varphi_n(q)$ sont un système orthogonal.

Intoduisant cette série dans l'équation, on a

$$\sum_n x_n F(p, q)\varphi_n(q) = f\sum_n x_n\varphi_n(q) ;$$

si nous multiplions cette équation par $\varphi^*_m(q)$ et intégrons par rapport à q, nous en tirons

$$\sum_n F_{mn}x_n = fx_m,$$

où

$$F_{mn} = \int \varphi_m^* F(p, q) \varphi_n \cdot dq = (F\varphi_n, \varphi_m).$$

Cette équation est équivalente au problème de la réduction de la matrice F à des axes fondamentaux.

On voit que les deux formes de calcul : opérateurs différentiels et matrices, sont tout à fait équivalentes.

Quand $F(p, q)$ est la fonction d'HAMILTON $H(p, q)$ du système mécanique considéré, l'équation différentielle de SCHROEDINGER

$$H\left(q, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}\right)x(q) = Wx(q)$$

et l'équation de HEISENBERG

$$\sum_n H_{mn}x_n = Wx_n$$

sont identiques, c'est-à-dire sont des formes différentes de l'équation tensorielle

$$Hx = Wx.$$

Cela posé il suffit de se borner à la considération d'une des deux formes. Nous préférons ici le calcul des matrices parce que nous voulons démontrer que l'interprétation statistique de la mécanique quantique peut être développée d'après la théorie originale d'HEISENBERG d'une manière très simple et naturelle.

1. — L'interprétation statistique de la mécanique quantique.

Après cette digression mathématique retournons à notre problème. Nous considérons une fonction d'HAMILTON $H(p,q)$ des coordonnées q_k et des moments p_k, qui obéissent aux relations de commutabilité

$$p_k q_l - q_k p_l = \frac{h}{2\pi i}\delta_{kl}, \qquad p_k p_l - p_l p_k = 0.$$

$$q_k q_l - q_l q_k = 0.$$

On sait que la solution des équations du mouvement

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \qquad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$$

est équivalente au problème de trouver une matrice unitaire U qui

mette la matrice H sous forme diagonale, ou bien de trouver des coordonnées

$$P_k = U^{-1}p_kU, \qquad Q_k = U^{-1}q_kU$$

telles que la matrice

$$H(P, Q) = U^{-1}H(p, q)U = W = (W_n\delta_{mn})$$

soit une matrice diagonale.

Si $F(p, q)$ est une fonction (adjointe à elle-même) il existe toujours une matrice U telle que

$$U^{-1}FU = f = (f_k\delta_{kl}).$$

Imaginons que F soit l'énergie d'une partie du système donné, $f_1, f_2, \ldots$ étant les valeurs possibles (ou caractéristiques) de la grandeur F.

On a alors

$$F = UfU^{-1}, \qquad F_{nm} = \sum_k U_{nk}f_kU^{-1}_{km}.$$

D'après la définition donnée au début, la valeur moyenne dans le temps, de F dans l'état n, est

$$F_{nn} = \sum_k U_{nk}f_kU^{-1}_{kn}.$$

La condition $UU^+ = 1$ ou $U^{-1} = U^+$ veut dire

$$U^{-1}_{kn} = U^+_{kn} = U^*_{nk}$$

et de là on tire :

$$\sum_k |U_{nk}|^2 = 1,$$

$$\sum_k f_k |U_{nk}|^2 = F_{nn}.$$

Imaginons qu'une première mesure faite sur le système considéré, nous ait seulement appris qu'il est dans l'état quantique n, et que l'on doive déterminer par une autre mesure la valeur de F. La variation de F dans le temps se traduit par le fait que si l'on répète à plusieurs reprises la même mesure on obtient des valeurs différentes $f_1, f_2, \ldots$

Nos formules font comprendre l'interprétation suivante : Le nombre

$$w_{nk} = |U_{kn}|^2$$

donne la probabilité pour que la mesure nous fournisse exactement la $k^{\text{ième}}$ valeur caractéristique de F (pendant que l'énergie du système total a sa $n^{\text{ième}}$ valeur caractéristique). La valeur moyenne dans le temps F_{nn} se présente alors comme valeur moyenne statistique ou « espérance mathématique ». A partir de là on peut aisément développer la théorie statistique. D'abord on peut étendre ce qui a été dit des grandeurs H et F à deux grandeurs quantiques quelconques A et B, qui sont fonctions adjointes à elles-mêmes des p_k, q_k ; p_k, q_k étant donnés comme matrices, $A(p,q)$ et $B(p,q)$ sont aussi des matrices.

Si l'on transforme les coordonnées, c'est-à-dire si l'on prend pour nouvelles coordonnées

$$p_k' = U^{-1}p_kU, \qquad q_k' = U^{-1}q_kU,$$

A et B se transforment en

$$A' = U^{-1}AU, \qquad B' = U^{-1}BU.$$

Il existe toujours un système de coordonnées $\Sigma^{(1)}$ dans lequel A a la forme diagonale

$$A^{(1)} = (a_n\delta_{nm})$$

et un autre système $\Sigma^{(2)}$ dans lequel B a la forme diagonale

$$B^{(2)} = (b_k\delta_{kl}).$$

Soit U la matrice unitaire qui sert de transition entre $\Sigma^{(1)}$ et $\Sigma^{(2)}$; alors on a

$$A^{(2)} = U^{-1}A^{(1)}U = \Big(\sum_k U_{nk}^{-1}a_kU_{km}\Big),$$

$$B^{(1)} = UB^{(2)}U^{-1} = \Big(\sum_n U_{kn}b_nU_{nl}^{-1}\Big).$$

Bien que les éléments de A, B ne correspondent plus en général à des fonctions simplement périodiques, nous pouvons *définir* $B_{nn}^{(1)}$ comme valeur moyenne de B quand la valeur a_n de A est connue.

Alors on a

$$A_{nn}^{(2)} = \sum_k a_k\,|\,U_{kn}\,|^2, \qquad B_{kk}^{(1)} = \sum_n b_n\,|\,U_{kn}\,|^2.$$

Ensuite on appellera $w_{kn} = |\,U_{kn}|^2$ la probabilité de trouver la valeur b_n de B, quand A a la valeur a_k ; parallèlement $w_{kn} = |\,U_{kn}|^2$ est aussi la probabilité de trouver la valeur a_k de A, quand B a la valeur b_n.

Quand on fixe a_k on connaît donc la répartition des systèmes d'un ensemble statistique parmi les valeurs $b_1, b_2,\ldots$ de B ; cette répartition est donnée par

$$w_{k1} = |U_{k1}|^2, \qquad w_{k2} = |U_{k2}|^2, \ldots\ldots$$

Quand on connaît la $k^{\text{ième}}$ ligne de la matrice

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} U_{12} \cdots\cdots \\ U_{21} U_{22} \cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ U_{k1} U_{k2} \cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{pmatrix}$$

ou, ce qui est la même chose, la $k^{\text{ième}}$ colonne de la matrice

$$U^+ = U^{-1} = \begin{pmatrix} U^*_{11} U^*_{21} \cdots\cdots U^*_{k1} \cdots \\ U^*_{12} U^*_{22} \cdots\cdots U^*_{k2} \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{pmatrix},$$

on connaît la répartition.

Nous allons en donner un exemple. Soit A une coordonnée continue q, B le moment conjugué correspondant p. Alors — comme nous l'avons déjà vu — on a

$$U_{q'p'} = e^{\frac{2\pi i}{h} q'p'}.$$

La probabilité d'une valeur propre p' de p, quand q a la valeur donnée est donc

$$w_{q'p'} = |U_{q'p'}|^2 = 1,$$

c'est-à-dire que chaque valeur p a la même probabilité.

Dans le cas des variables continues on ne peut pas normaliser la probabilité de façon que la somme des probabilités soit l'unité ; on ne peut parler que des valeurs « relatives » de la probabilité.

Cet exemple de variables conjuguées représente un cas extrême ; en général les probabilités ne seraient pas constantes mais fonctions de la valeur de la variable considérée.

Retournons aux systèmes à spectre discontinu.

Dans l'espace d'HILBERT le passage d'un système de coordonnées Σ à un autre système Σ' correspond à une transformation unitaire

$$x = Ux^1 \quad \text{ou} \quad x^1 = U^{-1}x$$

ou bien

$$x_n' = \sum_k U_{nk}^{-1} x_k = \sum_k U_{kn}^* x_k.$$

Quand on prend pour x le vecteur unité qui coïncide avec l'axe fondamental de A appartenant à a_k,

$$x = 000\cdots010\cdots$$

(où le 1 occupe la $k^{\text{ième}}$ place) les composantes de ce vecteur dans le système Σ' sont

$$x_n' = U_{kn}^*.$$

Choisissons en particulier pour Σ, Σ' les axes fondamentaux appartenant aux grandeurs A et B, et appelons c un vecteur fondamental de A (de longueur 1) ; on a pour ses composantes dans le système fondamental de B :

$$c_n = U_{kn}^*.$$

La probabilité de trouver une valeur b_k de B, quand la valeur caractéristique de A appartenant au vecteur c a été mesurée, est

$$W_n = |c_n|^2 ; \qquad \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

On a supposé ici que A n'est pas dégénéré, c'est-à-dire que A n'a pas de valeurs fondamentales coïncidentes. Si on a un ensemble statistique tel que pour chaque système une certaine grandeur A prenne une valeur déterminée nous l'appellerons (d'après NEUMANN) un « cas pur » (cela veut dire le cas le plus simple possible) ; il est caractérisé par le vecteur de c, et a la propriété que la statistique de toute grandeur B peut être construite en projetant c sur les axes fondamentaux de B et en élevant au carré les composantes de c.

La moyenne statistique d'une grandeur quelconque B peut donc s'écrire :

$$\bar{B} = \sum_k b_k w_k = \sum_k b_k |c_k|^2 = \sum_k b_k c_k \cdot c_k^* ;$$

c_1, c_2... étant les composantes de c dans le système fondamental de B, on a

$$\sum_n B_{kn} c_n = b_k c_k,$$

c'est-à-dire que les produits $b_k c_k$ sont les composantes du vecteur Bc dans ce système de coordonnées. De là on tire

$$\overline{B} = (Bc, c) = \sum_{kn} B_{kn} c_n c_k^*.$$

La valeur statistique d'une grandeur B dans le cas pur c est donc simplement la valeur de la forme hermitique appartenant à B pour les composantes de c dans le système fondamental de B.

Le cas pur représente dans la mécanique des quanta la délimitation la plus étroite qu'on puisse imposer à un ensemble statistique.

Tout autre ensemble est un mélange de cas purs. Voici ce que cela signifie : On peut caractériser le cas pur, au lieu du vecteur c, par un tenseur de l'espace d'HILBERT :

$$F = c^* c, \qquad F_{nk} = c_n c_k^*,$$

qui n'a jamais de valeurs négatives. On a

$$\overline{B} = \sum_{kn} B_{kn} c_n c_k^* = \sum_{kn} B_{kn} F_{nk} = Sp(BF)$$

la « trace » $Sp(A)$ étant définie par

$$Sp(A) = \sum_n A_{nn}$$

représente la somme des éléments diagonaux d'une matrice ; il vient

$$Sp(F) = \sum_n F_{nn} = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

F s'appelle le *tenseur de probabilité.*

Pour chaque ensemble qui n'est pas un cas pur, on a pareillement un tenseur de probabilité (positif) Φ ayant les propriétés

$$Sp(\Phi) = 1$$
$$Sp(\Phi B) = \overline{B}.$$

Quand on a un certain nombre d'ensembles qui sont des cas purs, avec les tenseurs de probabilité $F^{(1)}$, $F^{(2)}$,... on peut construire en les mélangeant dans les proportions $w^{(1)}$, $w^{(2)}$,... un ensemble que nous appelons un mélange, ayant le tenseur de probabilité

$$\Phi = \sum_n w^{(n)} F^{(n)}.$$

On peut démontrer que tout ensemble peut être représenté de cette manière. Enfin on a le théorème : La condition nécessaire et suffisante pour qu'un ensemble soit un cas pur est qu'on ne puisse le construire autrement que par des ensembles qui soient également des cas purs.

Ces résultats sont équivalents à la restriction de la mesurabilité des grandeurs physiques qui dans la mécanique des ondes est illustrée par la construction de HEISENBERG. On ne peut d'aucune manière déterminer plus précisément un ensemble de systèmes que par la mesure d'une valeur caractéristique a_k d'une grandeur physique A non dégénérée. Toute grandeur B non commutable avec A (p. ex. coordonnée et moment conjugué) n'est jamais mesurable en même temps que A. Car cette impossibilité d'intervertir le produit veut dire que le vecteur c appartenant à a_k ne coïncide pas avec un axe fondamental de B ; donc les composantes $c_1, c_2, \ldots$ de c dans le système fondamental de B ont des valeurs qui sont certainement différentes de 1000..., 01000..., ... La probabilité $w_k = |c_k|^2$ d'existence d'une valeur caractéristique b_k de B est donc déterminée et différente de 0 et de 1. Donc il est inconcevable qu'une valeur caractéristique déterminée b_k de B et aucune autre ait toujours été trouvée en même temps qu'a_k.

D'ailleurs on peut aussi très facilement déduire la loi de réciprocité d'HEISENBERG pour la restriction de la mesurabilité des grandeurs non commutables. De l'égalité dérivée ci-dessus $(Ax, x) = (x, A^+x)$ on déduit pour la valeur moyenne statistique de AA^+ dans le cas pur c :

$$\overline{AA^+} = (AA^+c, c) = (A^+c, A^+c) \geqq 0,$$

parce que le carré de la longueur d'un vecteur n'est jamais négatif.

Soient A,B des grandeurs hermitiques, $A = A^+$, $B = B^+$ et λ un nombre réel ; on a

$$\overline{(A + i\lambda B)(A + i\lambda B)^+} = \overline{(A + i\lambda B)(A - i\lambda B)} \geqq 0,$$
$$\overline{A^2} + \lambda^2\overline{B^2} - i\lambda\overline{(AB - BA)} \geqq 0$$

pour toute valeur réelle de λ. Par conséquent on a

$$\overline{A^2} \cdot \overline{B^2} + \frac{1}{4}\overline{AB - BA}^2 \geqq 0.$$

On remplace maintenant

$$\begin{array}{lll} A & \text{par} & \delta A = A - \overline{A}, \\ B & \text{par} & \delta B = B - \overline{B} ; \end{array}$$

alors comme on peut le voir facilement, il vient

$$\delta A \cdot \delta B - \delta B \delta A = AB - BA$$

donc

$$\overline{\delta A^2} \cdot \overline{\delta B^2} \geqq -\frac{1}{4} \overline{AB - BA}^2.$$

En particulier, quand p, q sont des variables conjuguées,

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i},$$

on a

$$\overline{\delta p^2} \cdot \overline{\delta q^2} \geqq \frac{h^2}{16\pi^2}.$$

Si l'on définit maintenant

$$\Delta p = \sqrt{\overline{\delta p^2}}, \qquad \Delta q = \sqrt{\overline{\delta q^2}},$$

on a en définitive

$$\Delta p \cdot \Delta q \geqq \frac{h}{4\pi},$$

et on reconnaît tout de suite que c'est la limitation la plus exacte possible de la grandeur d'incertitude.

Cet exemple montre nettement que la méthode des matrices ou plus exactement des tenseurs de l'espace d'Hilbert permet d'exposer la mécanique quantique d'une manière simple et claire. Les opérations différentielles et intégrales de la mécanique des ondes ne sont importantes que lorsqu'il s'agit des phénomènes ondulatoires propres, c'est-à-dire de systèmes à spectres continus dans lesquels les particules viennent de l'infini ou disparaissent vers l'infini. J'en donnerai des exemples dans les conférences suivantes. Mais même dans ce cas il est souvent plus commode de rendre d'abord le spectre des valeurs propres discontinu par un changement des conditions et de le transformer à la fin en un spectre continu par un procédé de passage à la limite.

En toute rigueur, dans la mécanique quantique le temps est aussi un opérateur (tenseur de l'espace d'Hilbert) comme toute autre grandeur physique et en effet elle est conjuguée à l'énergie $H = E$ du système.

Il y a donc une restriction pour la mesure simultanée de l'énergie et du temps ;

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqq \frac{h}{4\pi}.$$

La détermination d'un état stationnaire (avec une énergie exacte) demande donc nécessairement un temps long : cela n'a donc aucun sens précis de parler des états d'un système à un moment déterminé. Mais comme approximation il est souvent avantageux de faire abstraction de ce couplage entre l'énergie et le temps. On a alors le droit d'employer le temps t comme paramètre. Au lieu de l'équation

$$U^{-1}H(p, q)U = W \quad \text{(matrice diagonale)}$$

ou

$$HU - UW = 0$$

on a l'équation différentielle

$$HU + \frac{h}{2\pi i}\frac{dU}{dt} = 0,$$

et ceci doit être interprété ainsi : On introduit dans $H(p, q)$ pour p_k, q_k les matrices $p_k(0), q_k(0)$, qui correspondent à la valeur $t = 0$; puis on cherche une solution $U(t)$ de l'équation qui tend pour $t = 0$ vers la matrice unité. Si l'on pose

$$q_k(t) = U^{-1}(t)q_k(0)U(t), \qquad p_k(t) = U^{-1}(t)p_k(0)U(t),$$

on obtient les matrices des coordonnées et des moments conjugués pour le moment t. Toute grandeur $A(p, q)$ est maintenant aussi fonction de t et l'on a

$$A(t) = A(p(t), q(t)) = U^{-1}(t)A(p(0), q(0))U(t) = U^{-1}(t)A(0)U(t).$$

Dans la notation employée jusqu'ici $A(0)$ et $A(t)$ sont des grandeurs physiques différentes : car elles correspondent à des tenseurs ayant des axes fondamentaux de directions généralement différentes. Mais il s'agit d'autre part de la même grandeur physique parce que les longueurs des axes fondamentaux de $A(0)$ et $A(t)$ sont égales, donc la réduction aux axes fondamentaux de $A(0)$ et de $A(t)$ donne la même matrice diagonale :

$$A^0(0) = A^t(t) = (a_n \delta_{nm}).$$

Dans le système appartenant à $A(0)$ on a donc

$$A^0(t) = U^{-1}(t)A^0(0)U(t) = U^{-1}(t)A^t(t)U(t),$$

et de là on déduit

$$A^t(t) = U(t)A^0(t)U^{-1}(t).$$

Ici on a relié unitairement deux représentations d'une même grandeur $A(t)$ (« même » dans le premier sens). Donc on peut employer les conceptions statistiques développées auparavant et on trouve le résultat :

$$\Psi_{nk} = |U_{nk}^{-1}(t)|^2 = |U_{kn}(t)|^2$$

est la probabilité de trouver exactement la valeur a_k pour la grandeur A au temps t si A avait eu la valeur a_n au temps $t = 0$.

On parle plus particulièrement de probabilité de transition dans le cas suivant. Soit un système mécanique d'énergie $H_0(p, q)$, influencé par une force perturbatrice extérieure, de manière que l'énergie totale soit donnée par

$$H(p, q, t) = H_0(p, q) + H'(p, q, t).$$

Pour la grandeur A on prend l'énergie H_0 du système non perturbé.

On introduit dans celle-ci les solutions p^0, q^0 du système non perturbé, c'est-à-dire les matrices pour lesquelles $H_0(p^0, q^0) = W^0$ est une matrice diagonale ; et on détermine la matrice U par l'équation

$$\frac{dU}{dt} + H(p^0, q^0, t)U = 0, \qquad U(0) = 1.$$

Alors

$$\Psi_{nk} = |U_{kn}(t)|^2$$

est la probabilité de transition $n \to k$ pendant le temps t. On peut aussi remplacer l'équation différentielle pour la matrice U par un système d'équations différentielles ordinaires en choisissant un vecteur constant arbitraire x^0 et en introduisant le vecteur $x = Ux^0$ comme indéterminée. On a pour ce dernier vecteur

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{dx}{dt} + H(p^0, q^0, t)x = 0$$

ou plus explicitement

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{dx_n}{dt} + \sum_m H_{nm}x_m = 0.$$

Nous rencontrerons cette dernière forme d'équation dans les applications.

2. — La théorie quantique de la désintégration radioactive des noyaux atomiques. Remarque sur la catalyse chimique par absorption.

Une des plus belles applications des méthodes de la mécanique quantique est la théorie de la désintégration radioactive des noyaux, donnée à la fois par M. Gamow et par MM. Condon et Gurney.

La théorie classique rencontre une grande difficulté à combiner les faits mis en lumière par les expériences de Rutherford sur la dispersion des particules α traversant des atomes lourds avec les résultats des mesures de la vitesse de particules α émises par les même atomes.

De la répartition des particules α qui rencontrent un atome d'Uranium on peut déduire que la loi de Coulomb est valable jusqu'à une distance de $3{,}2.10^{-12}$ cm. du noyau ; l'énergie électrique du système noyau-particule α à cette distance a la valeur :

$$U = \frac{eE}{r} = 13{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ erg}$$
$$(e = 2 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10}, \quad E = 92 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10}).$$

Mais l'énergie de la particule α émise par l'Uranium lui-même n'est que $6{,}5.10^{-6}$ erg.

En imaginant un modèle du noyau, nous pouvons construire une courbe pour le potentiel de la force entre le noyau et la particule α. Cette courbe a la forme d'une hyperbole jusqu'à la distance $3{,}2.10^{-12}$ cm ; ce point dépassé elle s'incurve et, très près du noyau, elle tombe brusquement de telle manière que la particule α puisse osciller autour d'une position d'équilibre stable. L'énergie de cette vibration est la même que l'énergie du rayon α après l'émission, représentée dans notre figure par la ligne droite horizontale.

Comment la particule α peut-elle s'échapper de cette région intérieure du noyau et traverser la montagne de l'énergie potentielle ? La théorie classique ne donne pas d'explication de ce phénomène.

Mais la mécanique quantique peut surmonter cette difficulté et en même temps donner la déduction d'un autre fait frappant de la radioactivité, la loi de Geiger et Nuttall. Cette loi établit une connexion entre l'énergie E des particules α émises par un noyau radio-

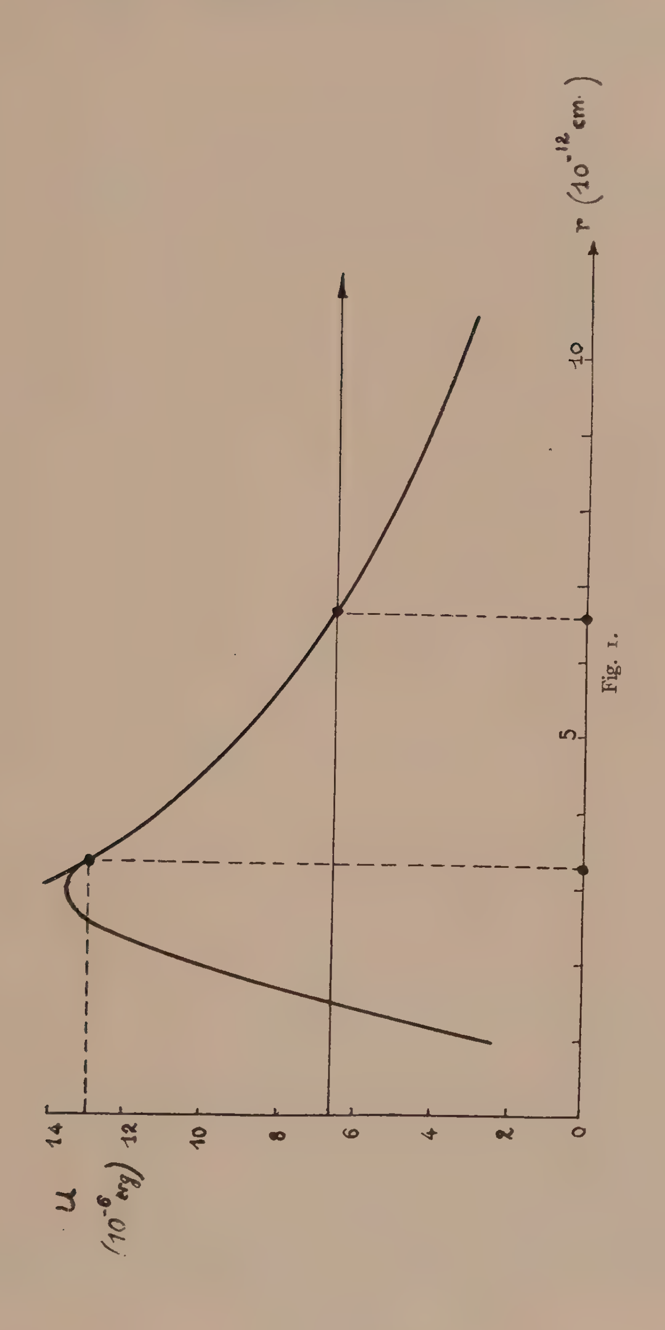


Fig. 1.

actif et la constante λ de désintégration (c'est-à-dire la probabilité d'émission par seconde) ; elle a la forme

$$\log \lambda = a + b\text{E}.$$

Les valeurs de l'énergie des particules α diffèrent les unes des autres pour les différentes substances d'une série de désintégration au moins dans la proportion de 1 à 2 tandis que les constantes de désintégration diffèrent dans la proportion de 1 à 10^{24} ; ce fait est rendu par la formule précédente.

La mécanique des quanta explique le fait de la désintégration radioactive et en même temps la loi de GEIGER-NUTTALL.

Il est essentiel de remarquer que cette explication est fondée sur le fait qu'une barrière d'énergie n'est pas un obstacle absolu au passage des ondes. Cette circonstance est bien connue en optique. Lorsqu'un rayon de lumière tombe sous l'incidence rasante sur la surface d'une lame à faces parallèles, il est réfléchi totalement, comme on le sait. Si l'on approche une autre lame de verre de la première à une distance qui est comparable à la longueur des ondes lumineuses, un peu de lumière entre dans cette deuxième lame. C'est que, même dans le cas d'une réflexion totale, il y a un mouvement d'onde dans le second milieu. C'est une onde qui se propage le long de la surface et dont l'amplitude diminue proportionnellement à une fonction exponentielle de la distance normale à la surface. Après quelques longueurs d'ondes elle est devenue imperceptible.

L'onde ne transporte pas d'énergie de la surface à l'intérieur du second milieu. Mais si la seconde lame de verre est rapprochée de la première à tel point que la vibration dans l'air la rencontre encore d'une manière perceptible, la réflexion cesse d'être totale, et un peu de lumière pénètre dans la seconde lame.

Les ondes de DE BROGLIE se comportent de la même manière dans des régions de haute énergie potentielle. Elles franchissent un tel obstacle et cela d'autant plus facilement que la fréquence ν est plus grande, c'est-à-dire que l'énergie $h\nu$ d'une particule est plus grande. Cette idée a déjà servi auparavant à expliquer divers faits comme par exemple l'extraction d'électrons des métaux par des champs électriques très intense à des températures relativement basses.

GAMOW, et, après lui, quelques autres savants ont calculé l'émission de rayons α en étudiant une onde diminuant avec le temps, onde qui

se trouve à l'intérieur du noyau, et qui, pénétrant dans la barrière d'énergie, se propage après sa sortie comme une onde sphérique à l'infini.

Cela nous amène à employer des opérateurs non hermitiques avec des valeurs caractéristiques complexes.

Les conceptions de la mécanique des quanta expliquées dans les premières conférences ne peuvent être appliquées sans avoir au préalable posé des hypothèses spéciales. C'est pourquoi il me semble désirable de développer cette théorie avec les conceptions éprouvées de la mécanique des quanta. C'est de cela que je vais brièvement vous parler.

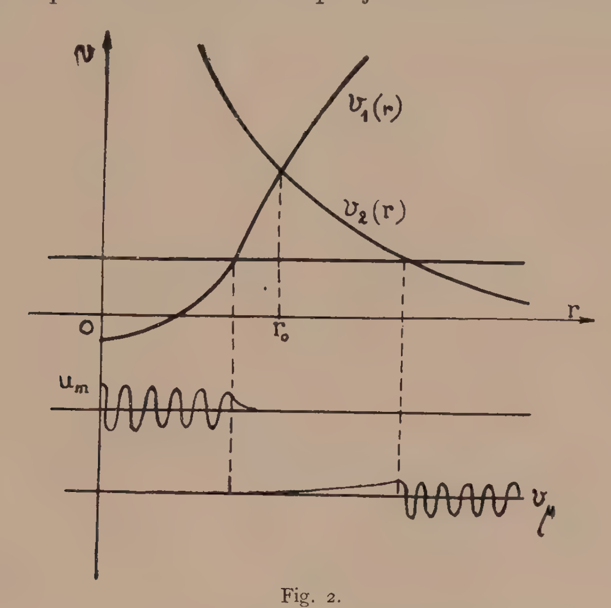


Fig. 2.

Nous considérons le spectre des valeurs propres d'une fonction potentielle à symétrie sphérique $V(r)$ de la forme d'un cratère, représentée dans notre figure. Pour éviter les difficultés des spectres continus, imaginons le noyau entouré d'une très grande sphère qui limite le champ Ψ extérieurement ; alors la fonction d'Hamilton $H = T + V$ (T est l'énergie cinétique) n'a que des valeurs caractéristiques discontinues. Parmi celles-ci, celles qui sont plus petites que la hauteur du bord du cratère, c'est-à-dire que le maximum V_0 de V, se divisent visiblement en deux classes : d'une part celles qui sont sensiblement

écartées les unes des autres, et qui sont relatives aux fonctions propres oscillant dans l'intérieur du cratère et tendant rapidement vers zéro à l'extérieur : ce sont là les valeurs caractéristiques et les fonctions caractéristiques « intérieures ». Il y a d'autre part celles qui sont extraordinairement rapprochées et se rapportent aux fonctions propres qui oscillent hors du cratère et qui, à l'intérieur descendent rapidement à zéro : ce sont là les valeurs propres « extérieures », et les fonctions propres « extérieures ».

Admettons donc maintenant que $V(r)$ se compose avec une grande approximation d'un potentiel attractif et d'un potentiel répulsif. Soient $V_1(r)$ et $V_2(r)$ des fonctions analytiques définies pour toutes les valeurs de r, de telle sorte que

$$V_1(r_0) = V_2(r_0) = V_0, \qquad \begin{matrix} V_1(r) < V_2(r) & \text{pour} & r < r_0, & V_1'(r) \geqq 0, \\ V_1(r) > V_2(r) & \text{»} & r > r_0, & V_2'(r) < 0. \end{matrix}$$

Soit ensuite le véritable potentiel

$$V(r) = \begin{cases} V_1(r) & \text{pour} \quad r < r_0, \\ V_2(r) & \text{»} \quad r > r_0, \end{cases}$$

Nous allons maintenant considérer deux systèmes auxiliaires avec les fonctions d'énergie

$$H_1 = T + V_1, \qquad H_2 = T + V_2.$$

Admettons que leurs valeurs et fonctions propres soient :

$$W_m, u_m \quad \text{pour} \quad H_1, \qquad W_\mu, v_\mu \quad \text{pour} \quad H_2,$$

de sorte que nous avons l'identité :

$$(H_1 - W_m)u_m = 0, \qquad (H_2 - W_\mu)v_\mu = 0.$$

Les valeurs propres de H_1, ou H_2 concorderont approximativement avec les valeurs propres intérieures, ou extérieures de H. H_1 et H_2 ne sont pas commutables, ni par conséquent simultanément mesurables. Si une mesure de H_1 donne la valeur propre W_m, cela signifie que la véritable fonction d'énergie H a une valeur proche de W_m et une fonction propre qui partout concorde presque avec u_m ; c'est-à-dire que la particule α est à l'intérieur. Alors elle ne peut être en même temps à l'extérieur, c'est-à-dire que la solution correspondante de l'équation d'onde $(H_2 - W)v = 0$ est $v = 0$. De même la mesure d'une valeur

W_μ de H_2, signifie que la particule α est dans l'espace extérieur, donc que $(H_1 - W)u = 0$ doit être satisfait par $u = 0$.

Si l'on a de cette manière établi au temps $t = 0$ que la particule α est à l'intérieur (W_m, u_m pour H_1, $v = 0$ pour H_2), il peut arriver qu'on trouve au temps t la particule dans l'espace extérieur (W_μ, v_μ pour H_2, $u = 0$ pour H_1) ; et à la vérité cela arrivera d'autant plus fréquemment que la sphère extérieure limitative sera grande, c'est-à-dire que le spectre de W_μ sera serré. Tant que la sphère est bornée, on obtient une probabilité périodique de transition $\Phi_{m\mu}(t)$, c'est-à-dire que la particule α oscille entre l'espace intérieur et l'espace extérieur (nous considérerons un tel cas plus tard en parlant de la catalyse de contact chimique). Avec un espace extérieur infiniment grand $\Phi_{m\mu}$ s'annule toujours, sauf quand $W_m = W_\mu$ et dans ce cas le rapport $w = \frac{\Phi_{m\mu}}{t}$ tend vers une limite déterminée quand t augmente indéfiniment, c'est-à-dire qu'il existe une probabilité de transition par unité de temps.

La mise en œuvre mathématique de cette méthode se fait comme suit. L'équation de SCHRÖDINGER pour le phénomène véritable est :

$$\left(H - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(t) = 0.$$

Nous cherchons une approximation de la solution par une somme :

$$\Psi(t) = \sum_m a_m(t) e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t} u_m + \sum_\mu b_\mu(t) e^{\frac{2\pi i}{h} W_\mu t} v_\mu,$$

dans laquelle ne doivent se trouver que des valeurs d'énergie W_m, W_μ qui sont petites en comparaison de la hauteur du cratère V_0. Si l'on introduit cette expression dans l'équation différentielle, qu'on multiplie celle-ci par u_l^* ou par v_λ^* et que l'on intègre par rapport à l'espace, on obtient en vertu des relations d'orthogonalité et de normalisation de u_m, v_μ :

$$\frac{h}{2\pi i}\left(\dot{a}_l + \sum_\mu \dot{b}_\mu \varepsilon_{\mu l} e^{2\mu i\nu_{\mu l} t}\right) + \sum_m a_m F^{(a)}_{ml} e^{2\pi i\nu_{ml} t} + \sum_\mu b_\mu F^{(i)}_{\mu l} e^{2\pi i\nu_{\mu l} t} = 0,$$

$$\frac{h}{2\pi i}\left(\dot{b}_\lambda + \sum_m \dot{a}_m \varepsilon^*_{m\lambda} e^{2\pi i\nu_{m\lambda} t}\right) + \sum_m a_m F^{(a)}_{m\lambda} e^{2\pi i\nu_{m\lambda} t} + \sum_\mu b_\mu F^{(i)}_{\mu\lambda} e^{2\pi i\nu_{\mu\lambda} t} = 0,$$

Ici sont utilisées les abréviations suivantes. D'abord on a introduit les fréquences

$$\nu_{ml} = \frac{1}{h}(W_m - W_l), \cdots$$

Puis on forme des fonctions

$$F^{(i)}(r) = \begin{cases} V_2(r) - V_1(r) & \text{pour} \quad r < r_0, \\ 0 & \text{»} \quad r > r_0 ; \end{cases}$$

$$F^{(a)}(r) = \begin{cases} 0 & \text{pour} \quad r < r_0, \\ V_1(r) - V_2(r) & \text{»} \quad r > r_0 ; \end{cases}$$

d'où l'on tire les éléments de matrice ($dS = dxdydz$) :

$$\int F^{(i)} v_\mu u_l^* dS = F^{(i)}_{\mu l}, \qquad \int F^{(i)} v_\mu v_\lambda^* dS = F^{(i)}_{\mu\lambda},$$

$$\int F^{(a)} u_m u_l^* dS = F^{(a)}_{ml}, \qquad \int F^{(a)} u_m v_\lambda^* dS = F^{(a)}_{m\lambda} ;$$

enfin nous posons :

$$\int v_\mu u_l^* dS = \varepsilon_{\mu l} = \varepsilon^*_{l\mu}.$$

Ces grandeurs sont sans exception petites, mais d'ordres différents. Les plus grandes sont encore relativement $F^{(i)}_{\mu l}$ et $F^{(a)}_{m\lambda}$; dans $F^{(i)}_{\mu l}$ par exemple, le produit $F^{(i)} u_l^*$, qui dans l'intérieur est sensiblement différent de zéro, est multiplié par la fonction v_μ qui à l'extérieur oscille et à l'intérieur est presque égale à zéro. Mais dans $F^{(i)}_{\mu\lambda}$ et $F^{(a)}_{ml}$ les différences des énergies potentielles sont, dans les régions où elles diffèrent de zéro, multipliées chaque fois par deux fonctions propres, qui dans cette région sont très petites (elles disparaissent comme des exponentielles) ; nous négligerons donc ces termes. De même nous pouvons omettre les termes contenant des ε, parce qu'ils ne donneraient que des corrections d'ordre supérieur. Alors on obtient des équations de l'espèce introduite d'une façon générale à la fin du § 2. Les coefficients a_m, b_μ forment les composantes d'un vecteur de probabilité, leurs carrés donnent les probabilités de transition.

Nous partons maintenant de l'état initial

$$a_m(0) = \delta_{mn}, \qquad b_\mu(0) = 0,$$

qui signifie que, jusqu'au temps $t = 0$ la particule a été observée à l'intérieur avec l'énergie W_n. Ensuite nous introduisons ces valeurs initiales dans les termes dont nous venons de reconnaître la petitesse (termes du premier ordre) et tirons de la seconde équation :

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{b}_\lambda = -F^{(a)}_{n\lambda} e^{2\pi i \nu_{n\lambda} t}.$$

L'intégrale qui s'annule pour $t = 0$ est :

$$b_{\lambda n} = -F^{(a)}_{n\lambda} \frac{e^{2\pi i \nu_{n\lambda} t} - 1}{h\nu_{n\lambda}}.$$

La probabilité de transition d'un état intérieur n à un état extérieur λ est donc :

$$\Psi_{n\lambda} = | b_{\lambda n} |^2 = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 | F^{(a)}_{n\lambda} |^2 \frac{\sin^2 \pi\nu_{n\lambda} t}{(\pi\nu_{n\lambda})^2},$$

ce qui est en fait une fonction périodique du temps.

La probabilité que la particule saute de l'état intérieur à un état extérieur quelconque est la somme

$$\Psi_n = \sum_\lambda | b_{\lambda n} |^2.$$

Si nous passons, en augmentant indéfiniment le rayon de la sphère, au cas limite de valeurs propres extérieures W_λ réparties d'une façon continue, la somme se transforme en une intégrale :

$$\Psi_n = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 t^2 \int_0^\infty d\lambda \cdot | F^{(a)}_{n\lambda} |^2 \cdot \left[\frac{\sin \frac{\pi}{h}(W_n - W_\lambda)t}{\frac{\pi}{h}(W_n - W_\lambda)t}\right]^2.$$

Soit maintenant $\lambda = \lambda(E)$, une fonction qui découle, à la limite, de l'échelle à degrés équidistants λ par interversion de l'équation $W_\lambda = E$; soit $\lambda'(E)$ sa dérivée. Nous posons :

$$f(E) = | F^{(a)}_{n, \lambda(E)} |^2 \cdot \lambda'(E)$$

et

$$x = \frac{\pi}{h}(E - W_n)t\,;$$

alors on a :

$$\Psi_n = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{ht}{\pi} \int_{-\frac{\pi t}{h}W_n}^{\infty} dx \cdot f\left(W_n + \frac{hx}{\pi t}\right) \cdot \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2,$$

donc :

$$W_n = \lim_{t \to \infty} \frac{\Psi_n}{t} = \frac{4\pi^2}{h} f(W_n).$$

C'est là la probabilité de transition par unité de temps, c'est-à-dire la constante de la désintégration radioactive. Le calcul de cette constante se réduit à la détermination de l'élément de matrice :

$$F^{(a)}_{n\lambda} = \int F^{(a)} u_n v^*_\lambda dS = \int_{r_0}^{\infty} \{ V_1(r) - V_2(r) \} u_n v^*_\lambda dS.$$

On peut encore simplifier cette expression en utilisant la symétrie sphérique de la fonction potentielle. Alors u_m, v_μ deviennent des produits de fonctions du rayon r, $R_m(r)$, $P_\mu(r)$, par des fonctions sphériques. Si nous nous restreignons à l'état de moindre énergie de la particule liée au noyau $m = 0$, la fonction sphérique correspondant à R_0 sera constante et égale à 1 ; des relations orthogonales des fonctions sphériques il résulte que :

$$F^{(a)}_{0\mu} = \int_{r_0}^{\infty} (V_1 - V_2) R_0 P_\mu r^2 dr.$$

J'ai effectué le calcul explicite de cette intégrale pour deux hypothèses différentes sur la fonction potentielle. Dans la première le potentiel à l'intérieur est supposé constant avec une montée brusque vers la valeur du potentiel de COULOMB, pour $r = r_0$ (voir la figure) ; la fonction V_1 est alors ainsi définie :

$$V_1(r) = \begin{cases} 0 \text{ pour } r < r_0, \\ V_0 \text{ pour } r > r_0, \end{cases}$$

tandis que $V_2(r)$ est égale au potentiel de COULOMB :

$$V_2(r) = \frac{2\varepsilon^2 Z}{r}.$$

La seconde hypothèse aboutit au modèle suivant : au centre se trouve une charge négative $- Z_i\varepsilon$; celle-ci est entourée vers l'extérieur par une charge superficielle positive, plus grande, $Z_a\varepsilon$ de sorte que l'effet d'ensemble vers l'extérieur répond à la charge positive : $Z\varepsilon = (Z_a - Z_i)\varepsilon$ (voir la figure 4).

Les fonctions propres intérieures peuvent être données exactement dans les deux cas.

Pour le calcul des fonctions propres extérieures j'ai utilisé un procédé qui a été indiqué indépendamment par BRILLOUIN et par WENTZEL : on introduit dans l'équation d'onde pour $u = r\,P(r)$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{8\pi^2M}{h^2}(E - V_2(r))u = 0$$

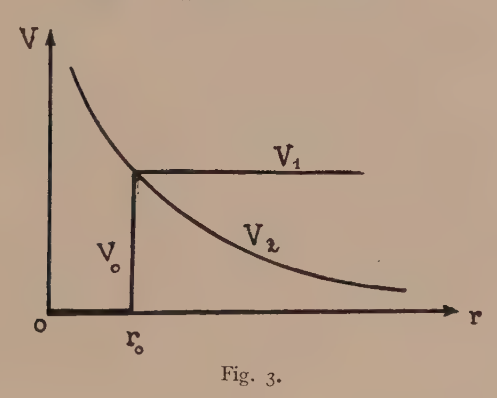


Fig. 3.

l'expression

$$u = e^{\frac{2\pi i}{h}\int y dr}$$

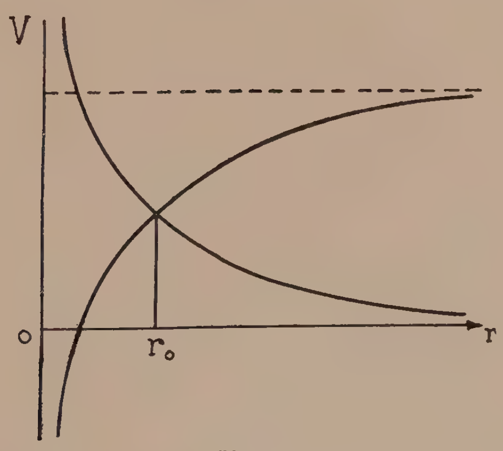


Fig. 4.

et on prend la fonction y comme inconnue ; alors on obtient :

$$\frac{h}{2\pi i}\,y' = 2M(E - V_2) - y^2.$$

En négligeant le terme multiplié par h on obtient :

$$y = \pm \sqrt{2M(E - V_2)}$$

d'où l'on tire :

$$P(r) = \frac{u}{r} = \frac{1}{r} e^{-\frac{2\pi i}{h}\int_{r_2}^{r} \sqrt{2M(E - V_2)}\, dr}$$

Cette formule représente suffisamment le caractère de la solution, surtout la chute exponentielle vers l'intérieur. Pour la normalisation il faut y ajouter le facteur $\frac{1}{\sqrt{L}}$, dans lequel L est le rayon de la grande sphère ; celui-ci finit par disparaître du résultat, parce que les valeurs propres de l'extérieur se comportent asymptotiquement comme

$$E = \frac{h^2}{2ML^2}\lambda,$$

d'où l'on tire

$$\lambda'(E) = \frac{1}{h}\sqrt{\frac{M}{2E}}\, L.$$

Les intégrales qui apparaissent dans le calcul ont la forme :

$$F^{(a)}_{o\lambda} = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{r_0}^{\infty} f(r) e^{-g(r)}\, dr,$$

dans laquelle $f(r)$ est une fonction rationnelle, $g(r)$ la fonction transcendante qui figure dans l'exposant de $P(r)$. On la traite le plus simplement d'après la méthode suivante, souvent employée :

Une contribution essentielle à l'intégrale n'est fournie que par les alentours de la position $\bar{r}$, où $g(r)$ a un minimum ; on développe donc $g(r)$ d'après des puissances de $r - \bar{r}$ et on ne retient que les termes jusqu'au second ordre ; alors l'intégrale peut s'évaluer.

Le résultat dans le premier cas (potentiel constant à l'intérieur), peut se ramener à la forme suivante :

$$w = \varphi(E, r_0)\, e^{-\frac{4\pi}{h}\int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2M\left(\frac{2Ze^2}{r} - E\right)}\, dr};$$

ici $\varphi(E, r_0)$ signifie une fonction lentement variable de l'énergie E de la particule α, et qui ne dépend, en dehors de constantes (charge élé-

mentaire ε, masse M de la particule α, numéro atomique Z du noyau) que du rayon r_0 ; r_1 est la distance pour laquelle $\frac{2Z\varepsilon^2}{r} = E$.

Cette formule diffère à la vérité de celle de GEIGER-NUTTALL, mais fournit une relation de même allure que cette dernière entre w et E. Elle est aussi très semblable aux expressions données par GAMOW, CONDON, GURNEY et autres savants [1]. Un de mes élèves, M. ANDRESS a examiné numériquement cette formule. L'intégrale de l'exposant se laisse facilement évaluer et conduit à la fonction :

$$\arccos \frac{1}{\sqrt{\alpha}} - \frac{\sqrt{\alpha - 1}}{\alpha}, \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{2Z\varepsilon^2}{r_0 E}.$$

ANDRESS a donc examiné quelles valeurs il faut admettre pour r_0 pour que dans une série de désintégrations (série Ur-Ra) les w et E observés résultent de la formule. Pour cela il faut encore avec ATKINSON et HOUTERMANS faire de petites corrections aux valeurs d'énergie observées, surtout à cause du choc en retour que le noyau émetteur subit. On trouve avec une erreur probable d'environ 1 % :

	Ur I	Ur II	Io	Ra	RaC′	RaA
$r_0 10^{12}$ cm	1,17	1,11	1,05	1,0	1,10	0,98

Il en résulte donc que tous les rayons sont presque constants et égaux à 10^{-12} cm. Ainsi l'idée fondamentale de la théorie est justifiée.

On peut sans doute appliquer la méthode exposée ici à beaucoup d'autres problèmes encore. Je voudrais en citer un : *la catalyse chimique par adsorption* dans des corps solides. Au dernier congrès annuel de la société de BUNSEN, dans lequel la question de la catalyse forma avec d'autres le centre des discussions, HABER a émis l'hypotèse que des phénomènes de la mécanique quantique (par exemple échange d'énergie par résonance) y jouent un rôle essentiel. Mon ami FRANCK et moi avons essayé de nous faire une représentation définie du phénomène. Je veux dire ici quelques mots de ce travail.

La catalyse sur les corps solides se produit, autant que nous le sachions, à la condition que les deux partenaires de la réaction soient adsorbés. En outre elle ne s'effectue manifestement pas sur toute la sur-

(1) R. d'E. ATKINSON et F. HOUTERMANS, *Zs. f. Phys.*, **54**, 656, 1929 ; J. KUDAR, *Zs. f. Phys.*, 53, 166, 1929.

face, mais seulement en certaines régions « actives » qui sont probablement caractérisées par des inégalités de structure ou par la présence d'atomes étrangers dans le réseau. Enfin elle semble s'effectuer d'autant mieux que la distance des atomes de la substance du catalyseur est plus petite Il s'agit de comprendre pourquoi, précisément dans de telles conditions, une énorme accélération de la réaction se produit.

La lenteur de réaction des gaz repose sur l'existence reconnue par ARRHENIUS d'une « chaleur d'activation ». On peut aujourd'hui d'après LONDON et HEITLER la comprendre au point de vue de la mécanique quantique.

Quand par exemple deux molécules biatomiques s'entrechoquent, l'énergie du système (en négligeant l'énergie cinétique des noyaux) peut être considéré comme fonction de leur distance r ; cette fonction a alors d'après les calculs de LONDON l'allure suivante (voir la figure) :

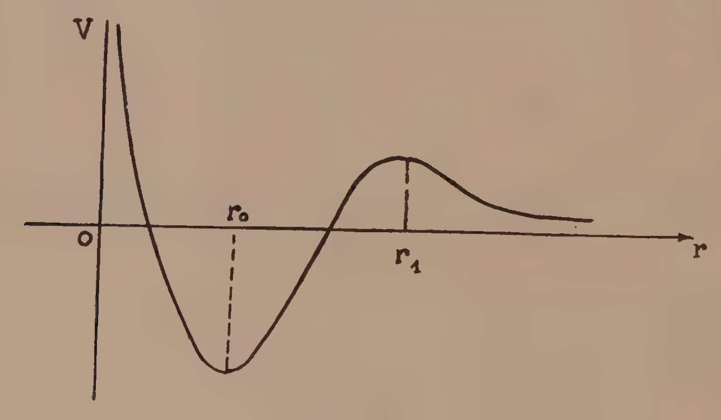


Fig. 5.

Il existe un minimum, qui correspond à la position d'équilibre r_0 du produit de réaction ; mais avant celui-ci se trouve un maximum r_1, et qui empêche les molécules, quand l'énergie cinétique est faible, puissent se réunir. Seul le très petit nombre de molécules dont l'énergie relative est plus grande que le maximum près de r_1, peuvent parvenir à la réaction. C'est pourquoi celle-ci s'effectue d'une manière très lente dans l'état gazeux.

Or, d'après les conceptions courantes, l'effet du catalyseur doit être

de diminuer la liaison des molécules qui doivent être amenées à la réaction, ou bien de les dissocier et d'adsorber les atomes isolés ; de cette manière le maximum (qui est précisément l'énergie d'activation), doit être abaissé ou supprimé. Reste à savoir si ces suppositions sont vraiment propres à expliquer le processus catalytique. En tous cas nous croyons qu'en outre un effet spécifiquement quantique s'y ajoute qui repose sur ce que précisément dans la mécanique quantique une barrière d'énergie n'est pas un empêchement absolu pour le mouvement de particules. A la vérité pour l'état gazeux il n'existe aucune probabilité pour qu'un passage ait lieu, parce que les temps des chocs sont beaucoup trop courts.

Cette probabilité est une fonction approximativement périodique (au moins immédiatement après le commencement de l'interaction) de la forme : $w = \sin^2 2\pi\nu t$. Quand le temps de l'interaction est court, relativement à la période $T = \frac{1}{\nu}$, on a : $w = (2\pi\nu t)^2$ quand il excède cette valeur $T = \frac{1}{\nu}$, on trouve w d'ordre 1. Nous voyons dès lors l'effet de l'adsorption précisément en ce qu'elle prolonge ces temps d'interaction. Les deux partenaires de la réaction séjournent pendant longtemps à la surface, manifestement, d'une manière particulièrement ferme aux centres actifs ou centres de désorganisation, et ils sont d'autant plus serrés que la constante du réseau de la base est plus petite. Alors ils ont le temps de passer dans une nouvelle position d'équilibre d'énergie plus faible, même quand une barrière d'énergie considérable est placée devant. A l'état gazeux cette probabilité reste petite même quand on augmente la pression, c'est-à-dire quand on augmente le nombre des chocs ; car pour chaque couple d'atomes la probabilité part dela valeur zéro et augmente d'après la loi : $w = (2\pi\nu t)^2$, et le résultat par addition des probabilités, pour un grand nombre de couples d'atomes, n'est pas aussi grand que celui qui résulte d'une augmentation du temps t. Pour évaluer le temps T, nous avons pris comme modèle le plus simple une courbe d'énergie avec deux minima, dont l'un avec $r = 0$ et $V = 0$ répond à l'état avant la réaction, et l'autre avec $r = a$ et $V = -U$ répond à l'état après la réaction (voir la figure 6).

Pour plus de simplicité nous composerons cette courbe de deux paraboles. Alors nous pourrons appliquer nos considérations avec de faibles modifications. Seulement nous ne considérons pas le processus

dans le temps, mais l'oscillation stationnaire qui satisfait à l'équation aux valeurs propres :

$$(H - E)\Psi = 0.$$

Nous écrivons la solution comme auparavant sous la forme :

$$\Psi(r) = \sum_m a_m u_m(r) + \sum_\mu b_\mu v_\mu(r).$$

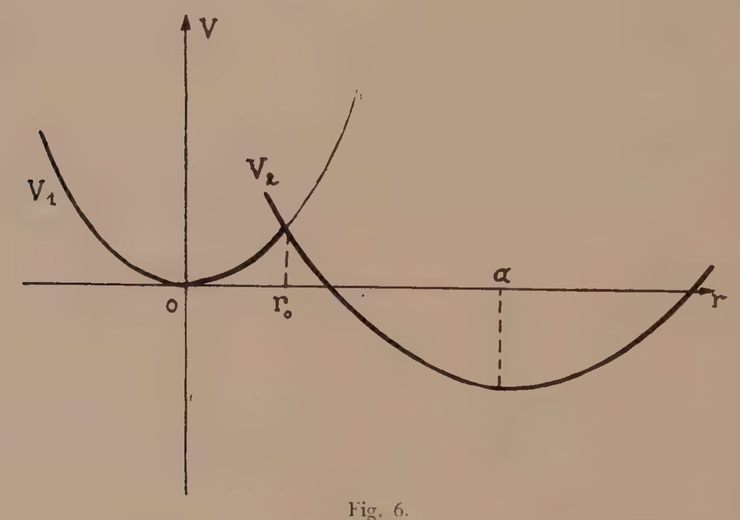


Fig. 6.

Alors on obtient pour les constantes a_m, b_μ les équations

$$a_l(W_l - E) + \sum_\mu b_\mu F^{(1)}_{\mu l} = 0,$$

$$b_\lambda(W_\lambda - E) + \sum_\mu a_m F^{(2)}_{m\lambda} = 0,$$

(dans lesquelles nous écrivons maintenant les indices 1 et 2 au lieu de i et a). Nous admettons maintenant qu'il existe deux niveaux d'énergie égaux de l'oscillation non couplée. Ce n'est naturellement jamais exactement le cas pour les molécules isolées ; mais justement à cause de l'adsorption sur la base, chaque état d'une molécule sera considérablement indéterminé de sorte que notre supposition est admissible. Soit donc

$$W_l = W_\lambda = W_0.$$

L'oscillation couplée aura dans la première approximation (« perturbation séculaire ») la forme :

$$a_l = x\,; \qquad a_k = 0, \qquad k \neq l,$$
$$b_\lambda = y\,; \qquad b_k = 0, \qquad k \neq \lambda,$$

et une énergie :

$$E = W_0 + E',$$

où E' est petit. Puis on obtient :

$$xE' - F_{\lambda l}^{(1)} y = 0,$$
$$yE' - F_{l\lambda}^{(2)} x = 0,$$

d'où l'on tire la séparation des termes d'énergie :

$$E_+' = - E_-' = \sqrt{F_{\lambda l}^{(1)} F_{l\lambda}^{(2)}}.$$

A celle-ci correspond une fréquence de battement :

$$\Delta\nu = \frac{1}{h}(E_+' - E_-')\,;$$

donc le temps du battement τ par rapport au temps moyen d'oscillation des systèmes non couplés :

$$\frac{\tau}{T} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{h\nu}{E_+' - E_-'} = \frac{h\nu}{2\sqrt{F_{\lambda l}^{(1)} F_{l\lambda}^{(2)}}}.$$

Or nous avons évalué les éléments de matrice pour les paraboles d'énergie :

$$V_1 = 2\pi^2\nu_1^2\mu r^2, \qquad V_2 = 2\pi^2\nu_2^2\mu(r - a)^2 - U\,;$$

ici ν_1, ν_2 sont les fréquences des oscillations non perturbées. Nous introduisons des grandeurs sans dimension en posant

$$\nu = \nu_1 + \nu_2, \qquad \alpha = \frac{\nu_1}{\nu}, \qquad \beta = \frac{\nu_2}{\nu}, \qquad (\alpha + \beta = 1),$$

$$P = 4\pi^2\mu a^2\nu^2, \qquad u = \frac{U}{P}, \qquad \rho = \frac{r}{a}, \qquad \rho_0 = \frac{r_0}{a},$$

où μ est la masse « effective » de la particule vibrante $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$, et nous supposons que

$$\frac{h\nu}{P} \ll 1, \qquad u \ll 1.$$

Alors

$$V_1 = P\,\frac{\alpha^2\rho^2}{2}, \qquad V_2 = P\left[\frac{1}{2}\,\beta^2(1-\rho)^2 - u\right],$$

$$|\,V_1 - V_2\,| = PF(\rho) = P\left\{\frac{\alpha^2\rho^2}{2} - \frac{\beta^2}{2}\,(1-\rho)^2 + u\right\}.$$

Les fonctions propres de l'oscillateur sont

$$u_n = \frac{1}{N}\,H_n(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \qquad N_n = \sqrt{2^n u!\sqrt{\frac{\pi}{A}}}, \qquad A = \frac{4\pi^2\mu\nu}{h},$$

où $H_n(\xi)$ est un polynôme d'HERMITE ; pour les vibrations à gauche (potentiel V_1) et à droite respectivemen(V_2) on a au lieu de ν et de ξ

$$\nu_1, \quad \xi_1 = \sqrt{\frac{P\alpha}{h\nu}}\,\rho, \qquad \text{et} \qquad \nu_2, \quad \xi_2 = \sqrt{\frac{P\beta}{h\nu}}\,(\rho - 1).$$

Alors on a

$$F^{(1)}_{nm} = \frac{P\alpha}{N_n N_m}\int_{-\infty}^{\rho_0} H_m\left(\sqrt{\frac{P\alpha}{h\nu}}\,\rho\right) H_n\left(\sqrt{\frac{P\beta}{h\nu}}\,(\rho-1)\right) F(\rho)\,l^{-\frac{P}{h\nu}f(\rho)}\,d\rho,$$

ou

$$f(\rho) = \frac{1}{2}\,(\alpha\rho^2 + \beta(\rho-1)^2);$$

et $F^{(2)}_{mn}$ est la même intégrale entre les limites ρ_0 et ∞.

Si on écrit la fonction à intégrer sous la forme $e^{-\Phi(\rho)}$, ce ne sont que les valeurs de Φ près du minimum qui contribuent à la valeur de l'intégrale. On peut considérer comme constants les deux polynômes d'HERMITE dans cette région, parce que le point ρ_0 est hors de l'intervalle où les polynômes oscillent. Nous les approximerons d'une manière très grossière par les puissances les plus hautes, $H_n \simeq (2\xi)^n$.

Nous posons

$$C = 2^{n+m}\,\frac{Pa}{N_n N_m}\left(\frac{P}{h\nu}\right)^{\frac{n+m}{2}} \alpha^{\frac{m}{2}}\,\beta^{\frac{n}{2}}\,\bar\rho^m(\bar\rho - 1)^n,$$

où $\bar\rho$ est une valeur moyenne proprement choisie.

Alors on a

$$F^{(1)}_{nm} = C\int_{-\infty}^{\rho_0} F(\rho)e^{-\frac{h\nu}{P}f(\rho)}\,d\rho.$$

On ne peut pas remplacer $F(\rho)$ par une valeur moyenne parce que $F(\rho)$ s'annule pour $\rho = \rho_0$ (donc $F(\rho_0) = \infty$).

On définit maintenant la fonction

$$\varphi(\rho) = \frac{P}{h\nu} f(\rho) - \log F(\rho)$$

et on cherche les minima de $\varphi(\rho)$ près de ρ_0 ; il y en a deux, l'un ρ_1 à gauche, l'autre ρ_2 à droite de ρ_0, et

$$\varphi'(\rho_1) = 0, \qquad \varphi'(\rho_2) = 0.$$

Alors le développement de la fonction $\varphi(\rho)$ au voisinage de ρ_1 est

$$\varphi(\rho) = \varphi(\rho_1) + \frac{1}{2}\varphi''(\rho_1)\cdot(\rho - \rho_1)^2 + \cdots$$

et on a approximativement

$$F_{nm}^{(1)} = C\int_{-\infty}^{\rho_0} e^{-\varphi(\rho)} d\rho = Ce^{-\varphi(\rho_1)} \int_{-\infty}^{\rho_0} e^{-\frac{\varphi_1''}{2}(\rho-\rho_1)^2} d\rho = Ce^{-\varphi(\rho_1)}\sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_1''}}.$$

et de même

$$F_{mn}^{(2)} = Ce^{-\varphi(\rho_2)}\sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_2''}}.$$

Enfin on trouve

$$\Delta\nu = \frac{2C}{h}\frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt[4]{\varphi_1''\varphi_2''}} e^{-\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2)}.$$

Pour l'évaluer, le mieux est de choisir $\bar\rho$ comme racine de l'équation $f'(\bar\rho) = 0$, c'est-à-dire

$$\bar\rho = \beta, \qquad 1 - \bar\rho = \alpha.$$

L'intersection des paraboles, $F(\rho_0) = 0$, est approximativement

$$\rho_0 = \bar\rho - \frac{u}{\alpha\beta};$$

les positions des minima sont

$$\rho_1 = \bar\rho - \frac{u}{2\alpha\beta}(\sqrt{1+\gamma^2}+1) = \rho_0 - \frac{u}{2\alpha\beta}(\sqrt{1+\gamma^2}-1),$$

$$\rho_2 = \bar\rho + \frac{u}{2\alpha\beta}(\sqrt{1+\gamma^2}-1) = \rho_0 + \frac{u}{2\alpha\beta}(\sqrt{1+\gamma^2}+1),$$

où

$$\gamma^2 = \frac{h\nu}{Pu^2}\alpha^2\beta^2.$$

De cela on tire avec la même approximation

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \frac{P}{h\nu}\alpha\beta - \log\frac{1}{4}\frac{h\nu}{P}\alpha^2\beta^2,$$

$$\varphi_1'' \cdot \varphi_2'' = \left(\frac{P}{h\nu}\right)^2\left(25 + \frac{16}{\gamma^2}\right).$$

Nous trouvons le résultat :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \sqrt{\frac{2^{n+m+1}}{n!\,m!}}\,\frac{\alpha^{\frac{m}{2}+n+\frac{5}{4}}\beta^{\frac{n}{2}+m+\frac{5}{4}}}{\sqrt[4]{25+\frac{16\,Pu^2}{h\nu\alpha^2\beta^2}}}\left(\frac{P}{h\nu}\right)^{\frac{n+m+1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\frac{P}{h\nu}\alpha\beta}.$$

Quand l'oscillation à gauche a *un* quantum d'énergie, $m = 1$, nous trouvons pour la proportion de la durée de battement $\tau = \frac{1}{\Delta\nu}$ à la durée d'une vibration propre $T = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{\nu_1 + \nu_2}$:

$$\frac{\tau}{T} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \sqrt{\frac{n!}{2^{n+2}}}\,\frac{\sqrt[4]{25+\frac{16\,U^2}{h\nu P\alpha^2\beta^2}}}{\alpha^{n+\frac{7}{4}}\beta^{\frac{n}{2}+\frac{9}{4}}}\left(\frac{h\nu}{P}\right)^{\frac{n}{2}+1} e^{\frac{1}{2}\frac{P}{h\nu}\alpha\beta}.$$

Ici on peut introduire au lieu de P la hauteur de l'intersection des paraboles :

$$V_0 = P\frac{a^2\rho_0^2}{2} \simeq P\frac{\alpha^2\beta^2}{2} = \frac{1}{2}P\alpha^2\beta^2.$$

Si nous choisissons comme unité de longueur $1\,\text{Å} = 10^{-8}$ cm., comme unité de fréquence 10^{13} sec., comme unité d'énergie 1 grande calorie par mol, nous avons

$$h\nu = 0{,}94\,\nu, \qquad P = 66\,\mu a^2\nu^2,$$

où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est le poids atomique « effectif », c'est-à-dire, dans le cas de deux atomes égaux la moitié du poids atomique.

Maintenant nous nous sommes fait une représentation du phénomène si important au point de vue technique de *la synthèse de l'ammoniaque* NH_3 en nous rattachant à l'opinion que le processus primaire consiste en la formation d'*hydrazine*

$$\begin{array}{c}H\\H\end{array}\!\!>N - N<\!\!\begin{array}{c}H\\H.\end{array}$$

L'état initial est formé par des molécules au repos les unes à côté des autres

$$\begin{matrix} H & & H \\ | & N \equiv N & | \\ H & & H \end{matrix}$$

Le processus est essentiellement la rupture de deux liaisons N — N au cours de laquelle les atomes N s'éloignent les uns des autres. Et ici c'est précisément la chaleur d'activation qui doit être surmontée, la-

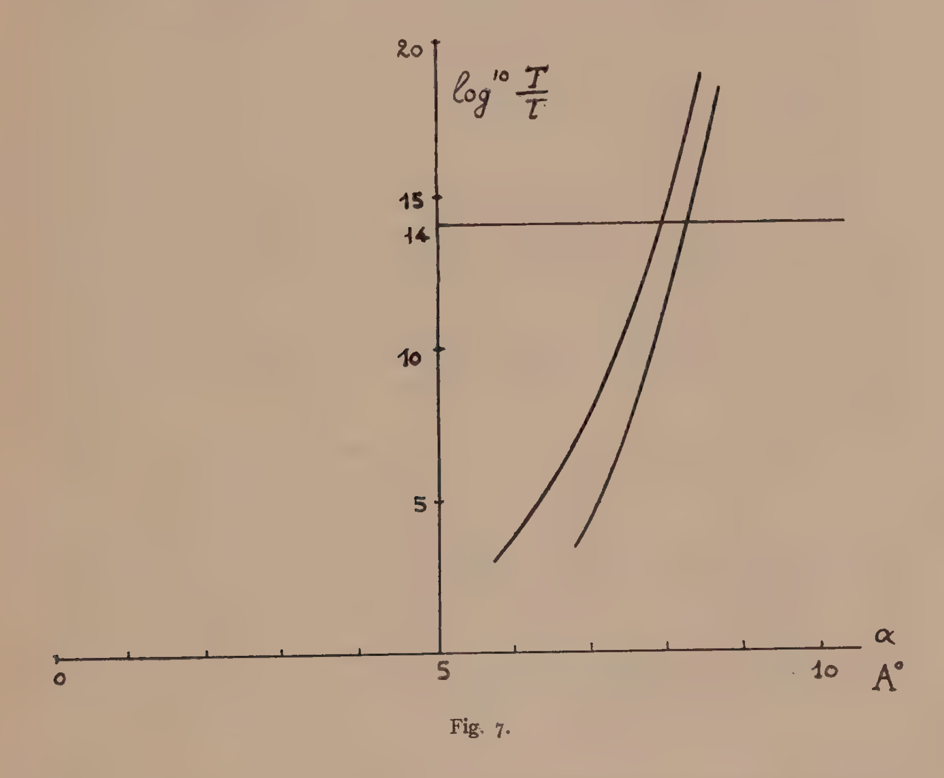


Fig. 7.

quelle dans notre représentation est figurée par le maximum d'énergie à l'intersection des paraboles.

Nous avons maintenant à l'aide de données optiques et thermiques évalué grossièrement les nombres d'oscillations et la différence d'énergie U et nous avons abouti à admettre que

$$\nu_1 = 6{,}9, \qquad \nu_2 = 3{,}3, \qquad \text{donc} \qquad \nu = 10{,}2,$$

tandis que U sera situé entre 20 et 60 grandes calories ; à ce dernier nombre correspondent des valeurs de

$$n = \frac{U}{h\nu_2}$$

comprises entre 7 et 20. On obtient alors

$$\text{pour} \quad U = 20, \quad n = 7 : \log^{10} \frac{\tau}{T} = 31{,}6\, a^2 - 9 \log^{10} a - 8{,}5,$$

$$\text{»} \quad U = 60, \quad n = 20 : \log^{10} \frac{\tau}{T} = 31{,}6\, a^2 - 22 \log^{10} a - 8{,}0.$$

Si l'on dessine ces fonctions (fig. 7), on voit qu'elles décroissent en une pente très rapide et que peu à peu vers $a = 0{,}8$ Å elles conduisent à l'ordre de grandeur 14 ; là nous avons donc $\tau = T \cdot 10^{14} \backsim 1$ sec. On obtient donc ce résultat que, avec des durées d'adsorption d'une seconde des déplacements des positions d'équilibre de 0,8 Å sont possibles. Mais c'est là ce qu'on peut attendre à peu près dans la formation de l'hydrazine comme grandeur du déplacement des atomes N. Nous croyons, que ce résultat parle pour la justesse de notre hypothèse que l'effet catalytique de surfaces repose principalement sur la fixation de molécules dans des positions voisines pendant des temps prolongés.

3. — Sur la largeur naturelle des raies spectrales

Dans la théorie classique de la lumière, on explique la largeur d'une raie d'émission par l'amortissement exercé sur l'oscillateur rayonnant par son propre rayonnement. D'après la théorie de HERTZ un oscillateur harmonique de fréquence ν_0, perd en un temps Δt, grand par rapport à $\frac{1}{\nu_0}$, mais petit vis-à-vis de la seconde, l'énergie

$$\Delta E = -\frac{32\pi^4}{3e^3} \nu_0^4 \overline{P^2} \Delta t \tag{1}$$

où P représente le moment électrique du dipôle et où la barre indique la moyenne par oscillation. D'autre part, l'énergie de l'oscillateur lui-même (masse m, charge e) est

$$E = \frac{4\pi^2 m}{e^2} \nu_0^2 \overline{P^2} ;$$

par suite on a

$$\frac{dE}{dt} = -2\gamma E, \qquad \gamma = \frac{4\pi^2 e^2 \nu_0^2}{3c^3 m}$$

avec la solution

$$E = E_0 e^{-2\gamma t};$$

le moment P sera par conséquent représenté par la fonction

$$P(t) = P_0 e^{-\gamma t} \cos 2\pi\nu_0 t = \frac{1}{2} P_0 e^{-\gamma t}\left(e^{2\pi i\nu_0 t} + e^{-2\pi i\nu_0 t}\right), \quad t \geqq 0.$$

Si on développe ceci en une intégrale de FOURIER, on obtient

$$P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(\nu) e^{2\pi i\nu t} d\nu,$$

$$p(\nu) = \int_0^{\infty} P(t) e^{-2\pi i\nu t} dt = \frac{\frac{1}{2} P_0}{\gamma - 2\pi i(\nu_0 - \nu)} + \frac{\frac{1}{2} P_0}{\gamma + 2\pi i(\nu_0 + \nu)}.$$

Dans cette formule on peut négliger le second terme, parce que $\nu_0 + \nu$ n'est pas nul dans l'intervalle $0 \leqq \nu < \infty$ et γ est très petit en comparaison de ν_0.

Maintenant la moyenne dans le temps de P^2 pendant le temps Δt est, entre t et $t + \Delta t$:

$$\overline{P^2} = \frac{1}{\Delta t}\int_t^{t+\Delta t} P(t)^2 dt = \frac{1}{\Delta t}\int_t^{t+\Delta t}\int_{-\infty}^{+\infty} p(\nu) P(t) e^{2\pi i\nu t} d\nu dt.$$

L'énergie émise pendant le temps Δt est donnée par (1).

Nous obtenons alors l'énergie totale I émise en sommant ΔE pour tous les intervalles Δt de $t = 0$ à $t = \infty$:

$$I = -\frac{16\pi^3\nu_0^4}{3c^3}\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} p(\nu) P(t) e^{2\pi i\nu t} d\nu dt = \frac{16\pi^3\nu_0^4}{3c^3}\int |p(\nu)|^2 d\nu = \frac{4\pi^4\nu_0^4\overline{P_0^2}}{3c^3\gamma} = E_0.$$

L'énergie émise dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ est donc :

$$I(\nu) d\nu = I\frac{\gamma}{\pi}\frac{d\nu}{\gamma^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2}.$$

$I(\nu)$ a son maximum aux environs de $\nu = \nu_0$ et la valeur du maximum est $I(\nu_0) = \frac{I}{\pi\gamma}$. Les valeurs de ν pour lesquelles la valeur de $I(\nu)$ est la moitié du maximum sont

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{\gamma}{2\pi}.$$

On peut prendre pour mesure de la largeur naturelle la grandeur $\frac{1}{\gamma}$.

L'ancienne théorie quantique de Bohr devait, pour expliquer la largeur des raies, laisser de côté la condition de fréquence de Bohr, ou admettre, en vertu du principe de correspondance, que chaque niveau atomique était flou, que ses valeurs oscillent autour d'une valeur moyenne. Les résultats qu'on obtient par la mécanique des quanta ne peuvent être obtenus qu'en revenant à la seconde hypothèse. D'après cette dernière, la largeur de la raie produite par le passage du niveau A au niveau B dépend donc de la largeur de A et de celle de B. Comme à la constante d'amortissement γ correspond dans la théorie des quanta la probabilité de passage, la largeur d'un niveau sera donc déterminée par sa vie moyenne. D'une manière précise la probabilité relative de la valeur ν, du terme spectral devrait être donnée par :

$$(2) \qquad W(\nu)\,d\nu = \frac{1}{\pi}\frac{\gamma\,d\nu}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2}, \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} W(\nu)\,d\nu = 1$$

ν_0 est la valeur moyenne du terme, 2γ est la somme des probabilités de passage de A à tous les autres termes possibles. La largeur du terme est donc inversement proportionnelle à sa vie moyenne.

Dans la nouvelle mécanique quantique, il fallait bien s'attendre à ce résultat qualitatif, ne fût-ce qu'en vertu de la relation d'indétermination de Heisenberg entre le temps et l'énergie. L'énergie de l'état A de vie moyenne T n'est déterminée qu'avec une incertitude de $\frac{h}{T}$. La largeur moyenne du terme, mesurée en fréquence, est donc $\frac{1}{T} = 2\gamma$, ce qui coïncide avec notre définition de W. La largeur d'une raie spectrale n'est donc pas donnée par sa propre probabilité de passage $A \to B$, ce qui correspondrait au résultat classique, mais bien par les probabilités de passage de tous les sauts

$$A \to C_1, \quad A \to C_2, \quad B \to D_1, \quad B \to D_2,$$

qui partent du niveau initial et du niveau final. Dans le cas de l'émission spontanée, on n'a à considérer que les sauts pour lesquels C_1, C_2 ... sont plus bas que A et D_1, D_2 ... plus bas que B. Ainsi il se peut qu'une raie dont la probabilité de passage est très petite possède cependant une grande largeur naturelle, du moment que ses niveaux initial ou final ont, par suite d'autres passages, une vie moyenne courte.

On obtient la répartition de l'intensité de la manière suivante : Si la raie est une raie de résonance, son niveau final — l'état fondamental — doit être considéré comme rigoureusement défini. L'indétermination de la fréquence ne peut être produite que par les fluctuations du niveau initial. L'intensité $I(\nu)d\nu$ dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ est donc analogue à (2) et donnée par :

$$I(\nu)d\nu = I_0 \frac{\gamma}{\pi} \frac{d\nu}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}; \tag{3}$$

I_0 est l'intensité totale de la raie. Ce résultat est d'accord avec l'expression classique.

Soit une raie produite par le passage du niveau A au niveau B ayant les valeurs respectives ν^A et ν^B. L'intensité relative dans l'intervalle de fréquence $d\nu$: $\frac{I(\nu)d\nu}{I_0}$ de cette raie, est égale à la probabilité de trouver $\nu^A - \nu^B$ entre ν et $\nu + d\nu$.

Si les valeurs ν^A et ν^B oscillent autour de leurs valeurs moyennes ν_0^A et ν_0^B d'après la loi (2), la probabilité de trouver le niveau A entre ν^A et $\nu^A + d\nu^A$ et la différence $\nu^A - \nu^B$ entre ν et $\nu + d\nu$ est donnée par

$$\frac{\gamma_A}{\pi} \frac{d\nu^A}{4\pi^2(\nu^A - \nu_0^A)^2 + \gamma_A^2} \cdot \frac{\gamma_B}{\pi} \frac{d\nu^B}{4\pi^2(\nu^A - \nu - \nu_0^B)^2 + \gamma_B^2}.$$

La probabilité cherchée résulte alors de l'intégration par rapport à toutes les valeurs de ν^A et nous obtenons :

$$(4)\quad \begin{cases} I(\nu)d\nu = I_0 d\nu \displaystyle\int_0^{\infty} \frac{\gamma_A\gamma_B}{\pi^2} \cdot \frac{d\nu^A}{[4\pi^2(\nu^A - \nu_0^A)^2 + \gamma_A^2][4\pi^2(\nu^A - \nu - \nu_0^B)^2 + \gamma_B^2]} \\ \quad = I_0 \dfrac{\gamma_A\gamma_B}{\pi} \dfrac{d\nu}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_A + \gamma_B)^2}. \end{cases}$$

On parvient à ce résultat par une intégration complexe autour du demi-plan supérieur de ν^A. $\nu_0 = \nu_0^A - \nu_0^B$ est la fréquence à laquelle on s'attend d'après la condition de fréquence de BOHR [1].

La raie A → B a donc la même forme que la raie de résonance. Sa largeur est la somme des largeurs du niveau initial et du niveau final. Nous montrerons maintenant qu'on obtient les mêmes résultats par la mécanique des quanta.

(1) Il est permis, d'intégrer de $-\infty$ à $+\infty$, car les γ sont très petits en comparaison de ν_0^A et ν_0^B.

Les équations de MAXWELL pour le vide sont :

$$\operatorname{rot} \vec{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div} \vec{H} = 0$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0, \qquad \operatorname{div} \vec{E} = 0.$$

On introduit un potentiel scalaire Φ et un potentiel vecteur $\vec{A}$; il est clair qu'on peut toujours choisir $\vec{A}$, de façon que $\Phi = 0$. Alors on a

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \qquad \vec{H} = \operatorname{rot} \vec{A},$$

et on peut encore soumettre $\vec{A}$ à la condition que

$$\operatorname{div} \vec{A} = 0 \qquad \text{pour } t = 0.$$

Les équations de MAXWELL signifient maintenant

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0, \qquad \operatorname{div} \vec{A} = 0,$$

où

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2}$$

est l'opérateur de LAPLACE. L'énergie contenue dans le volume V est

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi}\int_v (E^2 + H^2)\, dx\, dy\, dz$$

$$= \frac{1}{8\pi}\int_v \left\{ \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}\right)^2 + (\operatorname{rot} \vec{A})^2 \right\} dx\, dy\, dz.$$

Considérons maintenant les oscillations propres d'une enceinte vide de volume V.

Comme conditions aux limites, nous exprimons que les composantes tangentielles de $\vec{E}$ et les composantes normales de $\vec{H}$ sont nulles. Cela signifie que les composantes tangentielles de $\vec{A}$ sont nulles.

Nous considérons d'abord les oscillations propres de l'enceinte, c'est-à-dire nous posons

$$\vec{A} = \vec{A}^s \cos(2\pi\nu_s t + \varphi_s)$$

alors $\vec{A}^s$ doit être une solution de

$$\Delta \vec{A}^s - \frac{4\pi^2\nu_s^2}{c^2}\vec{A}^s = 0 \qquad \mathrm{div}\,\vec{A}^s = 0$$

satisfaisant aux conditions aux limites. Pour chaque fréquence propre ν_s il existe deux solutions linéairement indépendantes satisfaisant à ces conditions ; elles sont perpendiculaires entre elles.

En choisissant convenablement la norme on a pour ces solutions :

$$\int \vec{A}_s \vec{A}_s \, dx\,dy\,dz = \frac{V}{2} \ldots \quad \text{pour} \quad r = s$$

$$\int \vec{A}_r \vec{A}_s \, dx\,dy\,dz = 0 \ldots \text{etc.} \qquad \text{pour} \quad r \neq s$$

La solution la plus générale de notre problème peut être construite au moyen de ces solutions propres de la manière suivante :

$$\vec{A} = \sum_s q_s(t)\vec{A}^s$$

Pour les q on obtient les équations différentielles

$$\frac{d^2 q_s}{dt^2} + 4\pi^2\nu_s^2 q_s = 0;$$

elles représentent les mouvements d'oscillateurs linéaires. Pour l'énergie, on obtient facilement

$$H = \frac{V}{8\pi c^2}\sum_s \left\{ \left(\frac{dq_s}{dt}\right)^2 + 4\pi^2\nu_s^2 q_s^2 \right\}.$$

De cette façon on a décomposé la vibration de l'enceinte en oscillations harmoniques propres.

Enfin si nous introduisons au lieu des vitesses $\frac{dq_s}{dt}$ les moments correspondants

$$p_s = \mu \frac{dq_s}{dt} \qquad \mu = \frac{V}{4\pi c^2}$$

nous obtenons la fonction hamiltonienne de l'enceinte considérée comme un système d'oscillateurs :

$$H = \frac{1}{2}\sum_s \left(\frac{p_s^2}{\mu} + \mu 4\pi^2\nu_s^2 q_s^2 \right).$$

et les équations canoniques du mouvement :

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_s}, \qquad \frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_s}.$$

Rappelons en outre la formule asymptotique bien connue donnant le nombre des oscillations propres dans un intervalle de fréquences $d\nu$:

$$\frac{4V\nu^2 d\nu}{c^3}.$$

Nous allons maintenant transformer ces formules classiques en formules quantiques.

Nous conservons l'expression de la fonction hamiltonienne mais nous y remplaçons les p_r, q_r par des *matrices* qui satisfont aux règles de commutabilité canoniques

$$p_s q_r - q_r p_s = \frac{h}{2\pi i}\delta_{rs}, \qquad p_s p_r - p_r p_s = 0, \qquad q_r q_s - q_s q_r = 0.$$

De plus, nous conservons les équations qui relient les q_s et les $\vec{A}$; dans celles-ci, les composantes de $\vec{A}^s$ restent des fonctions ordinaires, les composantes de $\vec{A}$ deviennent au contraire des matrices ; par suite les composantes de $\vec{E}$ et de $\vec{H}$ deviennent également des matrices ; la dérivation par rapport au temps qui intervient dans le calcul de $\vec{E}$ est donnée de la manière bien connue par

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \frac{2\pi i}{h}(\mathcal{H}\vec{A} - \vec{A}\mathcal{H}).$$

Cette transposition a naturellement la signification d'une hypothèse physique, tout à fait analogue à celle que l'on fait quand on transpose par exemple l'expression classique de l'énergie d'un atome d'hydrogène dans la mécanique quantique.

Les valeurs fondamentales et les fonctions fondamentales d'un oscillateur sont connues. On peut en déduire d'une manière simple celle d'une enceinte vide. Pour le s-ième oscillateur, on a les valeurs fondamentales :

$$W_s = h\nu_s\left(n_s + \frac{1}{2}\right), \qquad n_s = 0, 1, 2, \cdots$$

et les matrices des coordonnées (en utilisant l'expression de la masse μ) :

$$q_s(n_s, n_s + 1) = \sqrt{\frac{hc^2}{2\pi\nu_s V}(n_s + 1)}\, e^{i\left(\varphi_{n_s} + \frac{\pi}{2}\right)}$$

$$q_s(n_s + 1, n_s) = \sqrt{\frac{hc^2}{2\pi\nu_s V}(n_s + 1)}\, e^{-i\left(\varphi_{n_s} + \frac{\pi}{2}\right)}$$

$$q_s(n_s n_s') = 0 \qquad \text{lorsque} \qquad n_s - n_s' \neq \pm 1 ;$$

l'énergie totale de l'enceinte devient donc :

$$\mathcal{H} = \sum_s W_s = W_0 + \sum_s h\nu_s n_s$$

où $W_0 = \frac{1}{2}\sum_s h\nu_s$ représente une énergie au zéro absolu. Celle-ci est infinie, ce qui est sans doute une difficulté de principe pour la théorie ; mais elle ne nous gênera pas dans les considérations suivantes qui ne concernent que les différences d'énergie à partir de l'énergie du zéro absolu.

Les matrices q_s du système d'oscillateurs équivalent au champ de rayonnement, s'obtiennent à partir des matrices des oscillateurs individuels par une opération que j'appelle la « fusion » :

$$q_s(n_1, n_2, \cdots, n_s \cdots ; n_1', n_2' \cdots n_s' \cdots)$$
$$= \delta_{n_1, n_1'} \cdot \delta_{n_2, n_2'} \cdots \delta_{n_{s-1}, n'_{s-1}}\, q_s(n_s, n_s')\delta_{n_{s+1}, n'_{s+1}}, \cdots ;$$

leurs éléments sont donc toujours nuls, sauf lorsque tous les n_1, n_2... restent inchangés à l'exception du seul n_s qui varie de ± 1.

Supposons maintenant qu'un atome de fonction hamiltonienne $\mathcal{H}$ se trouve dans le champ du rayonnement ; supposons le noyau de l'atome infiniment lourd et fixé au point x_0, y_0, z_0. Admettons enfin que seules jouent un rôle les longueurs d'onde du rayonnement qui sont grandes par rapport aux distances moyennes des électrons et du noyau dans l'atome ; nous pouvons alors prendre pour calculer l'interaction de l'atome et du champ de rayonnement les valeurs des intensités des champs au point x_0, y_0, z_0, où se trouve le noyau.

Si $\mathcal{H}_S$ représente l'énergie du Hohlraum seul, $\mathcal{H}_A'$ celle de l'atome

isolé, nous obtenons pour le système total enceinte vide plus atome, y compris leur interaction, une fonction hamiltonienne

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{2} + \mathcal{H}_{A} + U$$

où

$$U = \frac{1}{c}(\vec{P} \cdot \vec{A}).$$

$\vec{P}$ représente le moment électrique de l'atome.

Nous traiterons ce système par les méthodes du calcul des perturbations. Comme système non perturbé, nous prendrons la fusion des deux systèmes : atome et champ de rayonnement. La fonction perturbatrice U est une matrice dont les éléments dépendent des indices n des valeurs fondamentales de l'atome et des indices $n_1, n_2, \ldots n_s \ldots$ des valeurs fondamentales du champ ; on obtient

$$U(n ; n_1, n_2 \cdots, n_s, \cdots ; n' ; n_1' n_2' \cdots, n_s', \cdots)$$

$$= \frac{1}{c}(\vec{P}\vec{A}^s) q_s(n_1, n_2, \cdots n_s, \cdots ; n_1', n_2', \cdots n_s', \cdots).$$

Dans cette formule, nous pouvons laisser de côté la sommation par rapport à s, puisque pour chaque système d'indices $n_1, n_2 \ldots$; $n_1', n_2' \ldots$ il y a au plus un seul des q_s qui soit différent de zéro.

A partir de maintenant, nous désignerons en abrégé par s le système d'indices $n_1, n_2, \ldots n_s \ldots$ et nous écrirons pour l'élément de la matrice perturbatrice :

$$U^{ns}_{s'n'}.$$

Nous pouvons supposer que les éléments diagonaux $\vec{P}_{nn}$ de la matrice $\vec{P}$ sont nuls ; cela signifie que l'atome n'a pas de moment électrique moyen. D'après cela les propriétés essentielles de la matrice perturbatrice U sont les suivantes : $U^{ns}_{n's'}$ n'est différent de 0 que si $n \neq n'$ et si tous les $n_s = n_s'$ pour toutes les valeurs de s, sauf une seule pour laquelle $n_s = n_s' \pm 1$.

Les équations démontrées à la fin du § 2 et qui donnent les probabilités de passage, sont :

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dx_{ns}}{dt} + \sum_{n's'} \mathcal{H}^{ns}_{n's'} x_{n's'} = 0.$$

Soit maintenant E_{ns} une valeur fondamentale du système non perturbé $\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_A$; nous posons :

$$x_{ns}(t) = a_{ns}(t) e^{\frac{2\pi i}{h} E_{ns} t}$$

et obtenons après une transformation simple :

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{a}_{ns} + \sum_{n's'} U_{ns}^{n's'} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{n's'} - E_{ns})t} a_{n's'} = 0.$$

Telles sont les équations sur lesquelles DIRAC a édifié sa théorie des probabilités d'émission et d'absorption. Ainsi l'émission correspond à la solution pour laquelle au temps $t = 0$, tous les a_{ns} sont nuls sauf un seul, $a_{no} = 1$, qui se rapporte à l'état n de l'atome, avec absence de rayonnement ($s = 0$, c'est-à-dire $n_1 = n_2 = \ldots n_s = \ldots = 0$). Pour trouver cette solution, DIRAC utilise un procédé d'approximation assez primitif : Il substitue dans la somme les valeurs initiales données des a_{ns} et peut alors effectuer facilement l'intégration. Mais cette approximation n'est valable que pour un intervalle de temps très court après l'excitation, d'une manière précise, pour un intervalle petit vis-à-vis de la vie moyenne de l'état excité de l'atome. Après un temps aussi court, l'énergie émise est, d'après la relation d'indétermination de HEISENBERG, tellement indéterminée que la variation d'intensité à l'intérieur de la raie spectrale ne peut pas être observée. Si on extrapole le résultat de DIRAC pour des temps très longs, on obtient toujours, même en tenant compte les approximations plus élevées, des raies spectrales infiniment fines. Cela n'a naturellement aucun sens physique, car dans ce cas, les approximations ont depuis longtemps cessé d'être valables. La largeur des lignes ne peut donc être obtenue que par une solution qui soit valable avec la même approximation pour toute la durée du rayonnement.

Une telle solution est encore intéressante à un autre point de vue : elle donne les probabilités des niveaux atomiques individuels en fonction du temps, tandis que les calculs de DIRAC ne déterminent ici aussi que le premier moment. C'est ici que commencent les calculs de MM. WEISSKOPF et WIGNER qui donnent une solution plus rigoureuse. Un résultat important de leur étude est, que les passages individuels sont à une bonne approximation indépendants les uns des autres, comme on l'admettait dans l'ancienne théorie quantique. Les proba-

bilités satisfont, lors de l'émission spontanée, à l'équation de désintégration radioactive

$$\frac{dw_k}{dt} = \sum_i w_i\gamma_{ik} - \sum_i w_k\gamma_{ki},$$

où les γ_{ik} représentent les probabilités de passage du i-ème au k-ème état.

Nous considérons le cas particulièrement simple d'une raie de résonance, c'est-à-dire une raie pour laquelle il n'existe qu'un seul passage spontané partant du niveau B, l'état final étant l'état fondamental A. Si l'on tient compte des propriétés des éléments de matrice $U^{n's'}_{ns}$, d'être toujours nuls sauf lorsque $n \neq n'$, et qu'une des différences $n_s - n_s'$ est justement égale à $\pm$ 1, on peut ranger les a_{ns} d'après les passages possibles de la manière suivante :

En premier lieu, on a à considérer les grandeurs a_{B0} qui sont initialement égales à 1 (atome excité, pas de rayonnement) ; ensuite, les grandeurs a_{As} où dans s un seul des indices n_s est égal à 1, tous les autres étant nuls (atome dans l'état fondamental, un quantum de lumière dans le rayonnement). Ensuite viendraient les combinaisons d'indices qui se déduisent de cette dernière par le saut $\pm$ 1 d'un indice ; ces combinaisons ramènent, soit à a_{B0}, soit à des états dans lesquels le rayonnement est caractérisé par un système d'indices s composé de zéros et de deux unités (atome excité, deux quanta de lumière dans le rayonnement).

L'hypothèse principale de WEISSKOPF et WIGNER qui nous permet de résoudre les équations est que l'on peut négliger ces états et tous les processus qui s'y rapportent. Car ces états seraient produits par le processus suivant : l'atome passe de l'état inférieur a_{As} à un autre état excité, tandis qu'un quantum de lumière est encore émis (et non pas par exemple un quantum de lumière absorbé). Bien que la théorie en elle-même autorise de tels processus, on sera cependant en droit, pour des raisons physiques, de les considérer comme tellement improbables qu'on puisse les négliger dans les équations. Naturellement il faut alors montrer que la solution ainsi obtenue remplit les conditions avec une grande approximation.

Nous négligerons encore les états a_{As}, dans lesquels la fréquence du quantum émis diffère, strictement parlant, de celle qu'on attend par la

condition de BOHR. Cette omission est aussi légitime que l'autre. Elle n'est pas absolument nécessaire pour la résolution des équations mais elle est plus commode pour le calcul [1]. Il nous reste donc maintenant les équations suivantes :

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{da_{BO}}{dt} + \sum_k U_{Ak}^{BO} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{BO} - E_{Ak})t} a_{Ak} = 0,$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{da_{Ak}}{dt} + U_{Ak}^{BO} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{Ak} - E_{BO})t} a_{BO} = 0.$$

L'indice k signifie la combinaison d'indices $\left\{ \begin{array}{l} n_s = 0,\ s \neq k \\ n_s = 1,\ s = k \end{array} \right.$ la somme ne doit être prise que pour les k qui correspondent à un petit intervalle de fréquence autour de ν_0 (la fréquence de résonance), de $\nu_0 - \varepsilon$ à $\nu_0 + \varepsilon$. ε doit être petit devant ν_0, mais grand en comparaison de la largeur de la raie.

Nous écrivons pour simplifier :

$$a_{BO} = b, \qquad a_{Ak} = a, \qquad U_{Ak}^{BO} = \frac{h}{2\pi} U_k$$

et introduisons, au lieu des énergies, les fréquences :

$$E_{BO} - E_{Ak} = h(\nu_0 - \nu_k)$$

où ν_0 est la fréquence de résonance ; ν_k est alors la fréquence de la k^{me} oscillation propre. Nous obtenons alors :

$$i\dot{b} = + \sum_k U_k e^{2\pi i(\nu_k - \nu_0)t} a_k$$

$$i\dot{a}_k = + U_k^* e^{-2\pi i(\nu_k - \nu_0)t} b.$$

Nous posons la solution :

$$b = e^{-\gamma t}$$

(1) Si l'on ne fait pas cette dernière omission, non seulement on obtient la largeur des raies mais de plus le milieu de la raie est déplacé de la position prévue d'après Bohr (v. Dirac, l. c.). On ne peut calculer ce déplacement qu'en connaissant exactement la fonction perturbatrice U pour toutes les fréquences. Cependant il faut observer que notre U n'est valable que pour les longueurs d'ondes grandes par rapport aux dimensions atomiques. Approximativement le déplacement est grand en comparaison de la largeur de la raie, mais cependant petit en comparaison de la fréquence moyenne ν_0.

et obtenons

$$i\dot{a}_k = U_k^* e^{-[\gamma + 2\pi i(\nu_k - \nu_0)]t};$$

en intégrant

$$a_k = -\frac{U_k^*}{i\gamma - 2\pi i(\nu_k - \nu_0)} \left[e^{-[\gamma + 2\pi i(\nu_k - \nu_0)]t} - 1\right].$$

en tenant compte de la condition initiale $a_k = 0$ pour $t = 0$.

En substituant dans la première équation différentielle, on obtient :

$$i\gamma e^{-\gamma t} = \sum_k \frac{|U_k|^2}{i\gamma - 2\pi(\nu_k - \nu_0)} \left[e^{-\gamma t} - e^{-2\pi(\nu_k - \nu_0)t}\right].$$

Si on fait tendre l'enceinte vers l'infini, la somme par rapport à k se transforme en une intégrale par rapport à la variable $\nu = \nu_k$. $|U_k|^2$ est une fonction continue de ν, de sorte que nous pouvons définir une fonction $f(\nu)$ par :

$$\sum_{k_0 < k < k_1} |U_k|^2 = f(\nu) d\nu, \qquad d\nu = \nu_{k_1} - \nu_{k_0}$$

Il vient alors :

$$i\gamma e^{-\gamma t} = e^{-\gamma t} \int_{\nu_0 - \varepsilon}^{\nu_0 + \varepsilon} \frac{f(\nu)}{i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)} \left(1 - e^{-i[i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)]t}\right) d\nu.$$

Nous pouvons facilement calculer l'intégrale d'une manière approximative. Comme d'après l'expérience γ est très petit vis à vis de ν_0, on peut sans grande erreur considérer, dans l'intégrale, $f(\nu)$ comme constant et égal à $f(\nu_0)$, car l'intégrale possède pour $\nu = \nu_0$ un maximum très aigu.

Il est permis d'intégrer de $-\infty$ à $+\infty$, car choisissant $\varepsilon \gg \gamma$ les parties de $-\infty$ à $-\varepsilon$ et de $+\varepsilon$ à $+\infty$ s'annulent.

Nous obtenons alors

$$\int_{\nu_0 - \varepsilon}^{\nu_0 + \varepsilon} \frac{f(\nu)}{i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)} \left[1 - e^{-i[i\gamma - 2\pi(\nu - \nu_0)]t}\right] d\nu \cong f(\nu_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{-i\varepsilon x}}{x} dx = i\pi f(\nu_0)$$

et par suite

$$\gamma = \pi f(\nu_0).$$

La valeur que nous avons posée pour b est donc bien une solution : l'état excité diminue progressivement suivant une loi exponentielle.

On peut calculer la valeur $f(\nu_0)$ de la fonction pertubatrice, que nous avons posée comme DIRAC :

$$U_k = \frac{2\pi}{h} U^{BO}_{Ak} = \frac{2\pi}{h} \frac{1}{c} (\overrightarrow{\dot{P}_0} \overrightarrow{A^k}) q^k = \frac{4\pi^2 i}{h} \nu_0 (\overrightarrow{P} \overrightarrow{A^k}) q^k.$$

En y substituant l'expression de $q_k(n_k, n_k + 1)$ pour $n_k = 0$ et en tenant compte de la valeur donnée plus haut pour le nombre des oscillations propres dans l'intervalle $d\nu$, on obtient :

$$f(\nu) d\nu = \frac{16\pi^4 \nu_0^2}{h^2 c^2} \mid \overrightarrow{P_0} \overrightarrow{A^k} \mid^2 \frac{hc^2}{2\pi\nu V} \cdot \frac{4 \cdot V\nu^2}{c^3} d\nu$$

$$f(\nu) d\nu = \mid \overrightarrow{P_0} \overrightarrow{A^k} \mid^2 \frac{32\pi^3 \nu_0^2}{hc^3} \nu d\nu.$$

En prenant la moyenne par rapport à toutes les positions de l'atome dans l'enceinte et en utilisant les propriétés d'orthogonalité et de normalisation des $\overrightarrow{A^k}$, on obtient :

$$f(\nu) = \frac{32\pi^3 \nu_0^2}{3hc^3} \cdot \mid \overrightarrow{P_0} \mid^2 \cdot \nu.$$

La probabilité de passage par unité de temps est donc :

$$A = \left(\frac{d \mid b \mid^2}{dt} \right)_{t=0} = 2\gamma = 2\pi f(\nu_0) = \frac{64\pi^4 \nu_0^3}{3hc^3} \mid \overrightarrow{P_0} \mid^2,$$

ce qui coïncide exactement avec le coefficient de probabilité A d'EINSTEIN. Si l'on prend pour $\mid \overrightarrow{P_0} \mid^2$ la valeur qui correspond à l'énergie au zéro absolu d'un oscillateur harmonique, $\mid \overrightarrow{P_0} \mid^2 = \frac{e^2 h}{8\pi^2 m \nu_0}$, on a $2\gamma = \frac{8\pi^2 \nu^2}{3mc^3}$ ce qui n'est pas autre chose que la valeur classique de γ rappelée au début.

Pour la probabilité de trouver un quantum de lumière de fréquence ν dans l'enceinte, nous obtenons :

$$\mid a_k \mid^2 = \frac{\mid U_k \mid^2}{4\pi^2 (\nu_k - \nu_0)^2 + \gamma^2} \left| e^{-2\gamma t} - 2 \cos 2\pi(\nu_k - \nu_0) t \cdot e^{-\gamma t} + 1 \right|;$$

pour des temps très longs cette expression se réduit à :

$$\mid a_k \mid^2_{t \to \infty} = \frac{\mid U_k \mid^2}{4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2}.$$

Pour obtenir la probabilité par intervalle de fréquence $d\nu$, sommons depuis k_0 jusqu'à k_1 sur un étroit intervalle de fréquence $d\nu$. Nous

pouvons considérer cette somme comme la probabilité $W(\nu)d\nu$ pour que, longtemps après l'excitation, un quantum de lumière de fréquence ν se trouve dans l'enceinte ; d'après la définition de $f(v)$ elle vaut

$$W(\nu)d\nu = \frac{\Upsilon}{\pi} \frac{d\nu}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2}.$$

Dans cette formule, on a remplacé $f(\nu)$ par sa valeur $f(\nu_0)$ au milieu de la raie, ce qui est permis, puisque nous considérons $f(\nu)$ comme constant dans le petit domaine de fréquence dans lequel l'intensité de la raie spectrale est notablement différente de zéro. Ce résultat est d'accord aussi bien avec l'expression classique qu'avec (3).

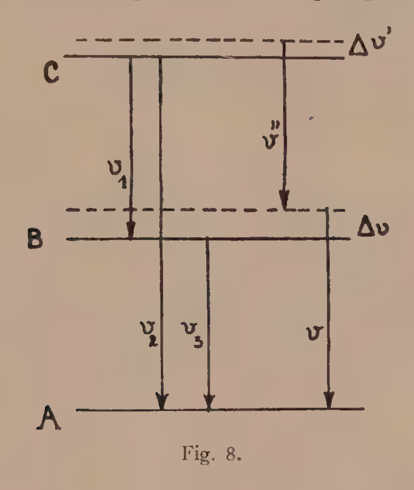


Fig. 8.

Le cas général où l'on a à considérer plusieurs niveaux d'énergie de l'atome n'offre maintenant aucune difficulté de principe. Il suffira d'étudier le cas de trois niveaux d'énergie. Supposons qu'au temps $t = 0$, l'atome soit excité au niveau C ; de là il peut passer en B et en A ; soit A l'état fondamental, que l'atome peut également atteindre directement par le saut C → A.

Nous devons nous attendre à ce que la raie B → A ait une largeur qui ne dépende que de sa propre probabilité de passage ; au contraire la largeur C → A dépendra des probabilités de passage C → A et B → A, la largeur C → B de toutes les trois.

Nous posons de nouveau pour abréger :

$$a_{C0} = c, \qquad a_{\mathrm{A}k} = a_k$$
$$a_{Bk} = b, \qquad a_{\mathrm{A}k,l} = a_{kl}$$

où les indices k et l, ainsi que kl, signifient respectivement que dans la suite $s = n_1, n_2...$ tous les n_s sont nuls à l'exception de $n_k = 1$ ou $n_l = 1$, ou n_k et $n_l = 1$. Alors nous poserons de nouveau $c = e^{-\gamma t}$ tandis que b se composera de deux termes ; d'une part l'état B augmentera proportionnellement à $e^{-\gamma t}$ d'autre part il s'amortira lui-même proportionnellement à $e^{-\gamma_3 t}$. γ, γ_3 sont des constantes à déterminer.

En faisant les mêmes hypothèses que ci-dessus, on simplifie le système d'équations de manière à pouvoir le résoudre commodément ; mais nous ne ferons pas les calculs, nous nous contenterons d'écrire les résultats. Posons :

$$\gamma_1 = \frac{32\pi^4\nu_1^3}{3hc^3} \mid P_{CB} \mid^2, \qquad \gamma_2 = \frac{32\pi^4\nu_2^3}{3hc^3} \mid P_{CA} \mid^2, \qquad \gamma_3 = \frac{32\pi^4\nu_3^2}{3hc^3} \mid P_{AB} \mid^2;$$

alors γ_3 est l'une des constantes cherchées et

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$$

l'autre. $2\gamma_1$, $2\gamma_2$, $2\gamma_3$ sont les trois probabilités de passage en concordance avec la théorie de DIRAC.

De plus on trouve pour la probabilité de rencontrer *un* seul quantum de lumière de la fréquence ν après un temps assez long

$$W_2(\nu)d\nu = \frac{\gamma_3}{\pi} \frac{d\nu}{(\gamma_1 + \gamma_2)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_2)^2}$$

cette formule donne la répartition de l'intensité dans la raie C → A.

A côté de cela, il y a une probabilité de rencontrer *deux* quanta de lumière de fréquences ν et ν' :

$$W(\nu, \nu')d\nu d\nu' = \frac{\gamma_1\gamma_3}{\pi} \frac{d\nu d\nu'}{[(\gamma_1 + \gamma_2)^2 + 4\pi^2(\nu + \nu' - \nu_1 - \nu_2)^2][\gamma_3^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_3)^2]}.$$

Pour obtenir la répartition de l'intensité dans la raie de résonance B → A, il faut intégrer cette expression par rapport à ν' ; on obtient ainsi

$$W_3(\nu)d\nu = \frac{\gamma_1\gamma_3}{\gamma_1 + \gamma_2} \frac{d\nu}{\gamma_3^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_3)^2}.$$

Cette formule ne diffère pas de celle que nous avions obtenue auparavant en ne tenant compte que de deux niveaux.

On obtient la forme de la raie C → B par intégration par rapport à ν. On est amené à une intégrale de la même forme que (2) ce qui

donne alors :

$$W_1(\nu')d\nu' = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \cdot \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{\pi} \cdot \frac{d\nu'}{(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)^2 + 4\pi^2(\nu' - \nu_1)^2}.$$

C'est justement la même répartition de l'intensité que (4), équation qui résultait de la combinaison des deux termes flous C et B.

La largeur de la raie B → A est donc γ_3 ; celle de C → B, $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ et celle de C → B est la somme de ces deux : $\gamma + \gamma_3$.

La méthode de calcul qui vient d'être exposée peut s'étendre sans difficulté au cas le plus général où un état quelconque est excité au temps $t = 0$. Les cas déjà calculés laissent d'ailleurs prévoir la forme du résultat général.

Note ajoutée à la correction

Paragraphe 2. — Le calcul des probabilités de transition dans le cas de la catalyse par contact a été amélioré récemment en tenant compte du couplage entre la molécule et le cristal (M. BORN et V. WEISSKOPF, *Zeitschr. f. Phys. Chemie.* Abt B., 1931).

Paragraphe 3. — La théorie de la largeur des raies spectrales que nous avons exposée a été publiée par V. WEISSKOPF et E. WIGNER dans le *Zeitschr. f. Phys.* **63**, p. 54, 1930. De plus, V. Weisskopf a traité par la même méthode le problème de la fluorescence de résonance (*Göttinger Dissertation, Ann. d. Phys.* 1931).

Quelques propriétés d'une équation aux dérivées partielles hyperbolique

PAR

MARCEL BRILLOUIN

1. — Dans tout problème de Physique mathématique, l'intégration des équations aux dérivées partielles qui définissent l'état interne présente des difficultés très inégales suivant la forme des frontières et les conditions imposées le long de ces frontières.

Les propriétés générales sont assez simples pour l'équation de LAPLACE, et plus généralement pour les équations du type elliptique ; on sait en outre traiter toutes sortes de problèmes à frontières sphériques, en hydrodynamique, en élasticité, en électromagnétisme, soit à l'aide des diverses fonctions de GREEN, *connues*, soit par des développements en fonctions sphériques, très étudiés, soit même à l'aide d'équations intégrales. Ce qui facilite le travail, c'est l'accord des symétries de l'équation de LAPLACE d'une part, de la forme sphérique de la frontière, d'autre part. Cet accord est en partie conservé quand on passe aux frontières ellipsoïdes, mais la perte de l'isotropie spatiale de la frontière crée des difficultés souvent sérieuses. Pour d'autres formes, le travail est beaucoup moins avancé et souvent très difficile.

On peut faire des remarques analogues pour les équations aux dérivées partielles de type *hyperbolique* rencontrées dès le milieu du XVIII[e] siècle par les géomètres qui se sont attaqués à la théorie de la propagation du son (Note I). — Dans ces questions acoustiques les plus

simples, les conditions aux limites, en temps et en espace, se présentent aussi avec une symétrie analogue à celle de l'équation aux dérivées partielles On peut alors obtenir des solutions satisfaisantes soit sous forme finie, soit à l'aide d'intégrales, soit par des développements en séries, qui sont bien connus.

Mais les difficultés apparaissent, et considérables, dès qu'on associe une frontière sphérique à une équation aux dérivées partielles hyperbolique, comme cela se présente dans un problème hydrodynamique très simple, qui va servir de thème à ces conférences.

2. — Un globe sphérique (le globe terrestre simplifié), animé d'un mouvement de rotation uniforme (vitesse ω), est entièrement recouvert par un liquide pesant ; on suppose que la surface libre du liquide est une sphère de rayon R, lorsqu'il tourne avec le globe. Sous l'action d'un champ de gravitation externe, de potentiel $P^e e^{i\theta t}$, le liquide peut prendre un mouvement d'oscillation contraint, avec soulèvement périodique $(2\pi : \theta)$. (Note II).

On veut étudier ce mouvement *lorsque la période est plus longue que la demi-période de rotation* : $\theta < 2\omega$.

Réduit à sa forme la plus simple, ce problème de marées se ramène à l'intégration de l'Equation aux dérivés partielles *hyperbolique*

$$\text{(A)} \qquad \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} - \left(\frac{4\omega^2 - \theta^2}{\theta^2}\right) \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0$$

avec des conditions frontières

$$i\theta(P - P^e) + g\left| \frac{x(i\theta P_x' - 2\omega P_y') + y(2\omega P_x' + i\theta P_y')}{R(4\omega^2 - \theta^2)} - \frac{izP_z'}{R\theta} \right| = 0$$

sur la sphère extérieure

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2$$

et

$$\frac{x[i\theta P_x' - 2\omega P_y'] + y[2\omega P_x' + i\theta P_y']}{R(4\omega^2 - \theta^2)} - \frac{izP_z'}{R\theta} = 0$$

sur le fond sphérique

$$x^2 + y^2 + z^2 = (R - h)^2$$

h constant.

Ce problème, je ne sais pas le résoudre. Je vais étudier avec quelque minutie les difficultés auxquelles on se heurte quand on l'attaque par

les différents procédés les plus naturels ; cela servira d'exemple, et montrera quelques-unes, au moins, des questions qu'il faudrait avoir d'abord bien étudiées, pour attaquer utilement ce problème, — et les problèmes réels plus difficiles — avec chances de succès.

Si la vitesse de rotation ω était nulle ou simplement plus petite que $\frac{\theta}{2}$, l'équation serait elliptique, et, on sait que la solution serait unique et bien déterminée — c'est dans ce cas que s'est placé POINCARÉ dans son célèbre mémoire des *Acta Mat.* (t. 7), de 1885 « sur l'équilibre d'une masse fluide animée d'un mouvement de rotation. »

3. — Mais, dans le cas que je veux examiner, l'équation étant hyperbolique, il n'y a pas de résultats mathématiques généraux, nous apprenant si les conditions frontières déterminent une solution, en déterminent une seule, ou sont incompatibles.

Précisons cette difficulté en examinant le cas où le potentiel perturbateur a la période $2\pi : k$ en longitude :

$$P_e = P_k e^{ik\alpha}.$$

Cherchons P_k en coordonnées cylindriques α, z, $\varpi = \sqrt{x^2 + y^2}$. Avec ces variables, l'équation devient :

$$\frac{\partial^2 P_k}{\partial \varpi^2} - \frac{4\omega^2 - \theta^2}{\theta^2} \frac{\partial^2 P_k}{\partial z^2} + \frac{1}{\varpi} \frac{\partial P_k}{\partial \varpi} - \frac{k^2}{\varpi^2} P_k = 0$$

Elle admet pour *caractéristiques* les droites :

$$\varpi + \frac{z}{c} = \xi$$

$$\varpi - \frac{z}{c} = -\eta$$

en posant

$$c = \frac{\sqrt{4\omega^2 - \theta^2}}{\theta}$$

ξ, η étant des paramètres variables. Notons en passant que l'équation obtenue en prenant ξ, η pour variables, soit :

$$\frac{\partial^2 P_k}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{1}{2} \frac{1}{\xi - \eta} \frac{\partial P_k}{\partial \xi} + \frac{1}{2} \frac{1}{\xi - \eta} \frac{\partial P_k}{\partial \eta} + \frac{k^2}{(\xi - \eta)^2} P_k = 0$$

est, sous le nom d' « Equation d'EULER et de POISSON », la mieux étudiée

des équations hyperboliques à deux variables [1], sans que nous puissions ici en profiter.

Supposons pour simplifier qu'il s'agisse, dans le plan méridien, d'un problème à frontière circulaire unique. Dans le cas d'une équation elliptique, une relation linéaire entre P_k et la dérivée normale $\frac{\partial P_k}{\partial n}$ en chaque point de la frontière détermine en général une solution unique à l'intérieur. Par ailleurs, la donnée de P_k *et* $\frac{\partial P_k}{\partial n}$ sur un arc ouvert quelconque détermine, si elle existe, la solution dans tout le domaine où elle est analytique.

Dans le cas qui nous occupe, menons les caractéristiques tangentes au cercle, et celles qui passent par les points de contact (fig. 1). *Sur*

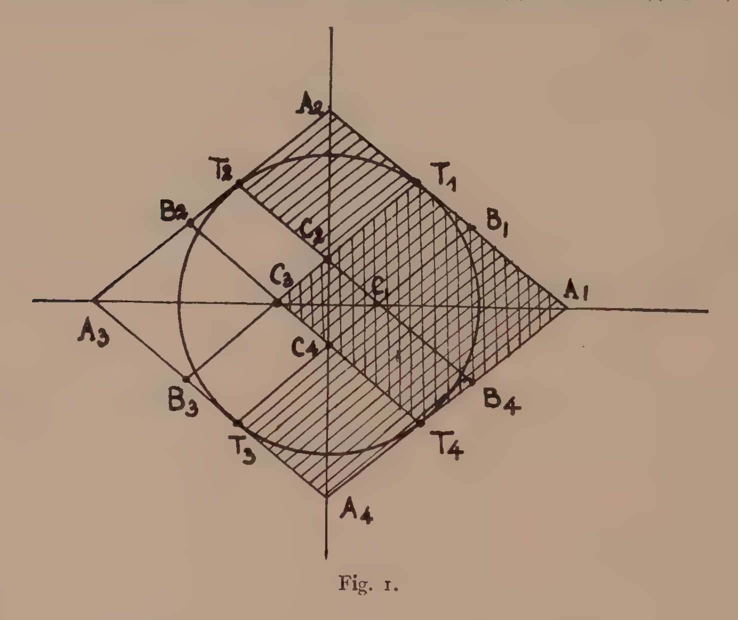


Fig. 1.

l'arc T_4, T_1, *on peut se donner* P_k *et* $\frac{\partial P_k}{\partial n}$. On détermine ainsi une solution unique [2] dans le losange quadrillé $A_1T_1C_3T_4$. *Sur les arcs* T_1T_2 *et* T_3 T_4, *on ne peut se donner que* P_k. En effet P_k est déjà connu sur les segments de caractéristiques T_1 C_2 et T_4C_4, et ce sont là des don-

(1) Cf. DARBOUX, *Leçons sur la théorie des Surfaces*, t. II, L. III.
(2) Cf. E. PICARD, *loc. cit.*, XIIe leçon et suivante.

nées suffisantes pour obtenir la solution dans les losanges hachurés $T_1A_2T_2C_2$, $T_4C_4T_3A_4$. *Enfin sur l'arc* $T_2 T_3$, *il ne reste plus aucune quantité arbitraire disponible.* La solution est en effet déterminée dans les parallélogrammes $C_2T_2B_2C_3$, $C_4C_3B_3T_3$ puisqu'elle est connue sur C_2T_2 et C_2C_3, C_4C_3 et C_4T_3. Enfin elle est déterminée dans le losange $C_3B_2 A_3B_3$ puisqu'elle est connue sur C_3B_2 et C_2B_3.

Ainsi, pour les seules conditions à la frontière qui aient fait l'objet d'une étude approfondie des mathématiciens et qu'on sache aujourd'hui utiliser, interviennent nécessairement les points de contact des caractéristiques, dans le plan méridien, qui correspondent dans le problème à trois dimensions, à certains parrallèles critiques.

Laissons donc de côté ces remarques — plus ou moins inspirées par les problèmes acoustiques (z remplacé par t) et cherchons directement une solution au problème posé, au moyen de *développements en séries de solutions simples.* Cette recherche présente des points intéressants, qu'il importerait d'approfondir et de généraliser.

4. — En coordonnées sphériques, l'équation (A) est fort compliquée, mais permet de reconnaître aisément l'existence de solutions simples de la forme :

$$P = Ar^n e^{ik\alpha} M_n^k(\mu).$$

A est une constante imaginaire, k un entier ; n pourrait être pris quelconque, mais nous ne considérerons que des valeurs entières. On trouve pour M_n^k une équation différentielle (Note III) analogue à celle des fonctions tessérales (harmoniques sphériques), mais beaucoup plus compliquée.

Pour en voir la signification, prenons pour coordonnées

$$x,\ y,\ \text{et}\ \zeta = \frac{i\theta z}{\sqrt{4\omega^2 - \theta^2}} = \frac{iz}{c}.$$

On ramène ainsi l'équation (A) à l'équation de LAPLACE. A toute intégrale de l'équation de LAPLACE correspondra donc une intégrale de l'équation précédente. En particulier, posons :

$$\mathcal{R}^2 = x^2 + y^2 + \zeta^2 \equiv x^2 + y^2 - \frac{z^2}{c^2}, \qquad \nu = \frac{\zeta}{\mathcal{R}} \equiv \frac{iz}{c\mathcal{R}},$$

nous aurons des solutions de la forme :

$$Ae^{ik\alpha}\mathcal{R}^n T_n^k(\nu) \quad \text{et :} \quad Be^{ik\alpha}\frac{1}{\mathcal{R}^{n+1}} T_n^k(\nu).$$

A et B étant des constantes complexes. Ces solutions s'expriment aisément en fonction de r et μ. On a en effet :

$$\mathcal{R} = r\sqrt{1 - \frac{4\omega^2}{4\omega^2 - \theta^2}\mu^2} \qquad \nu = \frac{i\theta\mu}{\sqrt{4\omega^2 - \theta^2 - 4\omega^2\mu^2}}.$$

Posons

$$\mu_1^2 = \frac{4\omega^2 - \theta^2}{4\omega^2}; \qquad \mathcal{R} = r\sqrt{1 - \frac{\mu^2}{\mu_1^2}}, \qquad \nu = \frac{i\theta}{2\omega}\frac{\mu}{\sqrt{\mu_1^2 - \mu^2}}.$$

$\mathcal{R}$ et ν sont réels dans la bande équatoriale comprise entre les parallèles $\pm\mu_1$, imaginaires purs dans les régions polaires correspondantes. Pour $\mu = \mu_1$, $\mathcal{R}$ est nul, ν est infini. Ces parallèles correspondent, dans chaque plan méridien, aux points d'intersection du cercle avec les caractéristiques passant par l'origine. Ils ne s'étaient donc pas introduits jusqu'ici.

Les solutions simples obtenues s'écrivent ainsi :

$$(3) \qquad Ae^{ik\alpha} r^n \left(1 - \frac{\mu^2}{\mu_1^2}\right)^{\frac{n}{2}} T_n^k\left(\frac{i\theta}{2\omega}\frac{\mu}{\sqrt{\mu_1^2 - \mu^2}}\right)$$

$$(4) \qquad Be^{ik\alpha}\frac{1}{r^{n+1}}\left(1 - \frac{1}{\mu_1^2}\right)^{-\frac{n+1}{2}} T_n^k\left(\frac{i\theta}{2\omega}\frac{\mu}{\sqrt{\mu_1^2 - \mu^2}}\right).$$

Il semble que nous ayons obtenu ce que nous cherchions. Les solutions (3) sont celles qui conviennent pour un problème intérieur, les solutions (4) pour un problème extérieur, comme le montrent les puissances de r qui y figurent. Pour le problème qui nous occupe (océan compris entre deux sphères), les séries devraient comprendre des termes des deux espèces, ainsi qu'il arrive dans le problème laplacien, sans rotation.

Deux propriétés des fonctions T_n^k les rendent utiles dans le problème elliptique $\left(\omega < \frac{\theta}{2}\right)$:

1) Chaque fonction T_n^k permet de satisfaire à toutes les conditions internes et frontières, et donne ainsi une solution particulière.

2) Ces solutions particulières sont *orthogonales*, ce qui permet de trouver facilement les coefficients qu'il faut leur attribuer, pour obtenir, par leur addition, la solution qui correspond à un potentiel perturbateur $P^e(\alpha, \mu)e^{i\theta t}$ quelconque. Ces deux propriétés font défaut aux fonctions M_n^k.

1) L'ensemble des deux termes

$$[A_n^k r^n M_n^k + B_n^k r^{-(n+1)} M^k_{-(n+1)}] e^{ik\varphi}$$

ne permet certainement pas de satisfaire aux deux conditions frontières $r = R$, $r = R - h$, par un simple choix des deux constantes A_n^k, B_n^k en fonction de celle qui définit le terme correspondant de P', parce que μ reste encore dans les deux équations (quelques simplifications qu'on imagine dans la forme des conditions frontières) en raison de la différence de forme de M^k_n et de $M^k_{-(n+1)}$. On le reconnaîtra sans difficulté, malgré des longueurs d'écriture, en essayant divers cas algébriques simples, par exemple le plus simple de tous

$$P = P' \qquad r = R$$
$$P = 0 \qquad r = R - h$$

sans se préoccuper de la signification physique. P' doit être développé en $r^n M_n^k$ (sans $M_{-(n+1)}$).

2) On s'assure facilement en examinant la forme de M^k_n, que l'on n'a pas sur le demi-méridien entier de pôle à pôle

$$\int_{-1}^{+1} M_n^k(\mu) M_m^k(\mu) d\mu = 0.$$

Pour écrire une condition d'orthogonalité, il faudrait multiplier par un facteur d'importance, un poids, dépendant de $(\mu^2 - \mu_1^2)$, et laissant jouer un rôle, tantôt nul, tantôt infini, aux parallèles critiques. Il paraît inutile de nous attarder à cette discussion, qui ramène aux variables $\mathcal{R}$, ν.

Insistons plutôt sur la différence entre les M_n et les $M_{-(n+1)}$.

On a :

$$T_n^k(\nu) = (1 - \nu^2)^{\frac{k}{2}} \frac{d^k P_n(\nu)}{d\nu^k} = \left[\frac{\mu_1^2(1 - \mu^2)}{\mu_1^2 - \mu^2}\right]^{\frac{k}{2}} \frac{d^k P_n(\nu)}{d\nu^k}.$$

On en déduit que les solutions (1) se composent de polynômes en μ avec le facteur $\sqrt{1 - \mu^2}$ si k est impair, tout comme les fonctions sphériques ordinaires. En effet $\frac{d^k P_n(\nu)}{d\nu^k}$ est un polynôme en ν, ou en $\frac{\mu_1}{\sqrt{\mu_1^2 - \mu^2}}$ de degré $n - k$. $T_n^k(\nu)$ contient donc $(\mu_1^2 - \mu^2)^n$ en dénominateur mais ce terme disparaît dans (1) avec le coefficient qui le précède.

Indiquons les premières fonctions prises parmi celles qui sont

indépendantes de la longitude, et généralisent les polynômes de LEGENDRE :

$$M_0^0 = 1$$

$$M_1^0 = \frac{i\theta}{2\omega} \frac{\mu}{\mu_1}$$

$$M_2^0 = -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{3\theta^2}{4\omega^2} + 1\right)\frac{\mu^2}{\mu_1^2} - 1\right]$$

$$M_3^0 = -\frac{i}{2}\left[\left(\frac{5\theta^3}{8\omega^3} - \frac{3\theta}{2\omega}\right)\frac{\mu^3}{\mu_1^3} + \frac{3\theta}{2\omega}\frac{\mu}{\mu_1}\right].$$

Les solutions (4), au contraire, qui sont :

$$M^k_{-(n+1)} = M_n^k \times \left(\frac{\theta}{2\omega}\right)^{2n+1} (\mu_1^2 - \mu^2)^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)}$$

deviennent toutes infinies pour $\mu = \mu_1$ et sont à rejeter pour tout problème concernant la surface entière de la sphère.

Voici où nous en sommes :

Si la sphère est entièrement liquide, sans fond, chaque fonction

$$A_n^k r^n e^{ik\alpha} M_n^k(\mu) e^{i\theta t}$$

fournit la solution d'un problème particulier dû à un potentiel perturbateur

$$P_n^k r^n e^{ik\alpha} M_n^k(\mu) e^{i\theta t}$$

si l'équation à la surface libre est $P = P^c$.

Si l'équation à la surface est de la forme plus générale où apparaissent aussi les dérivées $\frac{\partial P}{\partial \mu}$, il faudra former les équations de récurrence entre les M et les $\frac{\partial M}{\partial \mu}$ à l'aide de celles des T ; mais le défaut d'orthogonalité des M en rendra l'utilisation difficile, et fera probablement intervenir les parallèles critiques μ_1.

Pour le fond sphérique, la solution paraît impuissante.

On ne voit même pas quelle forme de fond équatorial ($\mu^2 < \mu_1^2$) ou polaire ($\mu^2 > \mu_1^2$) excluant les parallèles critiques, *et indépendant de n, k*, pourrait être traitée à l'aide de la solution en $r^{-(n+1)}$.

Il faut donc chercher autre chose.

5. — Pour écrire facilement les conditions aux frontières, toutes deux sphériques, il suffirait que ces deux sphères, R et R — h, fissent

partie de l'une des familles de surfaces coordonnées, sans que toutes les surfaces de la même famille fussent sphériques, comme dans l'essai précédent. On pourrait donc chercher des solutions de l'équation hyperbolique à l'aide de coordonnées curvilignes formées de trois familles de surfaces dont l'une comprendrait les deux sphères frontières. Mais, il se présente, dès que les coordonnées ne sont pas orthogonales, des particularités qu'il vaut mieux mettre en évidence sur un exemple plus simple, celui du globe sphérique entièrement liquide. Je vais étudier une solution toute différente de la précédente, dans laquelle figure une famille d'ellipsoïdes, comprenant la sphère de surface libre.

Reprenons les variables

$$x,\ y,\ \text{et}\ \zeta = \frac{iz}{c}$$

qui transforment l'équation hyperbolique en équation laplacienne.

L'équation de LAPLACE en x, y, ζ admet parmi ses solutions des familles bien connues d'ellipsoïdes homofocaux de révolution autour de oz. Si l'on revient à z, on trouve qu'on peut prendre des coordonnées u, v dans un plan méridien, définies par :

$$(1) \qquad \begin{cases} \varpi = A\sqrt{(1 - u^2)(1 - v^2)} \\ z = Acuv, \end{cases}$$

ϖ étant comme précédemment le rayon cylindrique.

Les courbes u constant sont les coniques :

$$(2) \qquad \frac{\varpi^2}{A^2(1 - u^2)} + \frac{z^2}{A^2c^2u^2} = 1.$$

On obtient un cercle pour

$$A^2(1 - u_1^2) = A^2c^2u_1^2 = R^2,$$

ce qui donne

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + c^2}} = \frac{\theta}{2\omega}, \qquad R = + A\frac{c}{\sqrt{1 + c^2}} = A\sqrt{1 - \frac{\theta}{4\omega^2}}.$$

C'est la sphère frontière cherchée. Si on cherche la famille des courbes v constant, la symétrie des formules (1) montre qu'on retombera sur l'équation (2). Il est impossible de séparer, comme dans le cas de l'équation, de LAPLACE les deux familles de lignes coordonnées en une famille d'hyperboles et une famille d'ellipses, deux courbes de la même famille n'ayant aucun point commun.

Si nous cherchons alors à satisfaire à notre équation par une expression de la forme :

$$P = U(u)V(v)e^{ik\alpha},$$

nous obtenons :

$$V\left\{\left[\frac{d}{du}(1-u^2)\frac{dv}{du}\right]-\frac{k^2U}{1-u^2}\right\}-U\left\{\frac{d}{dv}\left[(1-v^2)\frac{dV}{dv}\right]-\frac{k^2V}{1-v^2}\right\}=0.$$

Nous savons d'avance que nous pouvons obtenir deux équations différentielles séparées pour U et V. Il suffit d'ajouter et retrancher $n(n+1)UV$, n étant une constante que nous prendrons entière, et de diviser par UV. On obtient ainsi pour U :

$$\frac{d}{du}\left[(1-u^2)\frac{dU}{du}\right]-\frac{k^2U}{1-u^2}+n(n+1)U=0\,;$$

c'est l'équation connue des fonctions sphériques tessérales : $U = T_n^k(u)$.

On obtiendrait de même la solution $V = T_n^k(v)$.

En outre, *sur la sphère* $u = u_1$ on a

$$z = Acu_1v = Rv,$$

et la variable v y devient égale au sinus de la latitude $\frac{z}{R}$.

On aura donc une solution particulière de l'Équation hyperbolique en prenant

$$P_n^k = A_n^k e^{ik\alpha} T_n^k(u) T_n^k(v),$$

qui donnera sur la sphère u_1

$$P_n^k = A_n^k T_n^k(u_1) e^{ik\alpha} T_n^k\left(\frac{z}{R}\right),$$

où les fonctions $T_n^k\left(\frac{z}{R}\right)$ *sont orthogonales*, avec tout l'avantage qui en résulte pour l'identification d'une série $\Sigma\cdot P_n^k$ avec le potentiel troublant P^e donné.

L'avantage se conserve pour les dérivées $\frac{\partial P}{\partial \alpha}$, $\frac{\partial P}{\partial \mu}$; mais avec ces coordonnées u, v qui ne se coupent plus à angle droit, comment formerons-nous la dérivée normale, qui intervient nécessairement dans l'ensemble de la solution ?

Étudions donc de près la définition d'un point au moyen des coordonnées u, v. La première question à examiner est évidemment celle

de la réalité de u. Ce n'est en effet que pour u réel que nous pourrons employer aisément les fonctions tessérales.

L'équation des courbes u constant, résolue en u^2, montre de suite que u^2 est réel pour :

$$(c\varpi - z - cA)\,(c\varpi - z + cA)\,(c\varpi + z - cA)\,(c\varpi + z + cA) > 0$$

ce sont là les premiers membres des équations de 4 caractéristiques

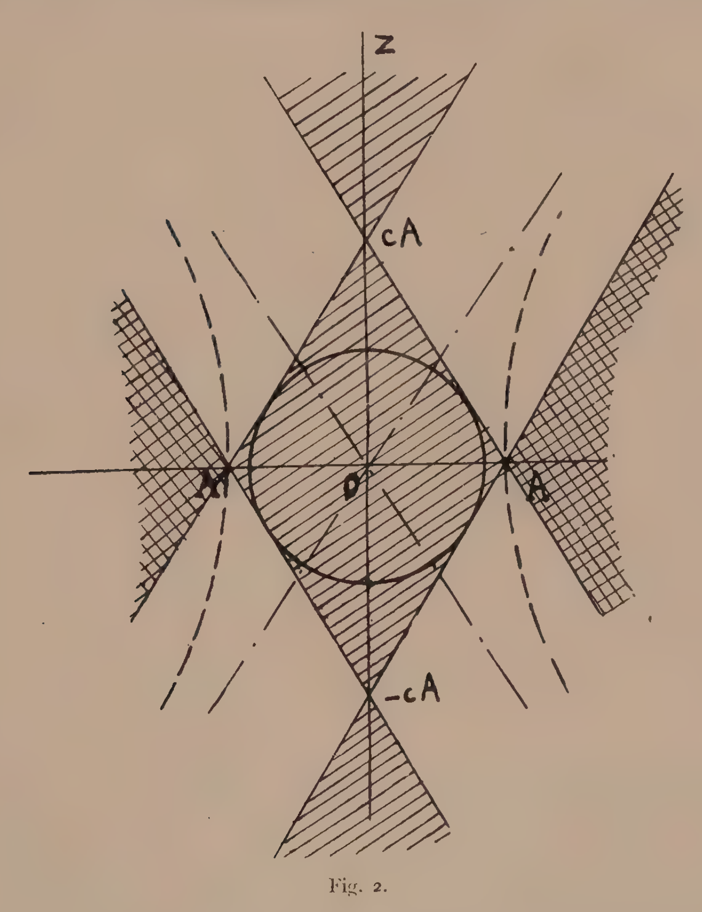


Fig. 2.

(fig. 2) formant un losange qui a les axes pour diagonales ; u^2 est réel dans les portions ombrées du plan. Il est positif pour

$$c^2(\varpi^2 - A^2) - z^2 < 0,$$

donc à l'intérieur d'une hyperbole ayant ses sommets au sommet du losange, ce qui exclut la portion quadrillée du plan.

Il est clair que les coniques admettent pour enveloppes ces 4 caractéristiques [1]. La circonférence en particulier leur est tangente aux points

$$\left\{ \begin{aligned} z &= \pm A \frac{c}{1 + c^2} \\ \varpi &= A \frac{c^2}{1 + c^2}. \end{aligned} \right.$$

Nous retrouvons les points que nous avait donnés l'examen préalable des conditions de détermination de la solution. Ils correspondent aux « parallèles critiques » de la théorie des marées.

Si nous nous rappelons que $c^2 = \frac{4\omega^2 - \theta^2}{\theta^2}$, nous voyons que pour, les marées semi-diurnes, c est très petit. Comme il représente le coefficient angulaire des caractéristiques, les latitudes critiques sont dans les régions polaires. Elles pourront n'être pas gênantes dans des problèmes qui excluraient ces régions, ce qui est physiquement acceptable. Par contre, pour les marées diurnes, c est voisin de $\sqrt{3}$, les latitudes critiques sont d'environ 30°, et les difficultés que nous allons exposer ne peuvent être tournées.

Seuls nous intéressent les points intérieurs au losange. En ce cas toutes les coniques sont des ellipses. Celles qui correspondent à $u > u_1$ (ou $v > v_1$) ont leur grand axe suivant oz, les autres suivant $o\varpi$. Un point intérieur au cercle est obtenu par l'intersection d'une ellipse d'une espèce avec une ellipse de l'autre, et correspond à $u < u_1 < v$ (ou $v < u_1 < u$). On obtient un point extérieur, dans la région polaire en prenant $u > u_1$ et $v > u_1$, dans la région équatoriale en prenant $u < u_1$ et $v < u_1$. *Mais au voisinage du point de contact avec le cercle, il est impossible de « sortir » du cercle.* Les coordonnées u, v ne se prêtent pas à la représentation d'un point extérieur le long d'un parallèle critique.

Les points intérieurs eux-mêmes donnent lieu à des difficultés. Au voisinage du point de contact les ellipses sont près de leur enveloppe. La profondeur de leur point d'intersection est petite du second ordre

(1) Cette propriété correspond d'ailleurs à celles d'être homofocales pour les coniques fournies par l'équation de Laplace (tangentes à un quadrilatère isotrope).

par rapport à la variation de u (ou de v) à partir de u_1. Pour obtenir par exemple une variation h suivant le rayon, il faut faire varier u et v de quantités équivalentes à $\sqrt{\frac{h}{R}}\sqrt{\frac{1 - u_1^2}{2}}$, et $-\sqrt{\frac{h}{R}}\sqrt{\frac{1 - u_1^2}{2}}$.

Partout ailleurs une variation δr du rayon vecteur est linéaire en δu, δv ; la dérivée $\frac{\partial P}{\partial r}$ est linéaire en $\frac{\partial P}{\partial u}$, $\frac{\partial P}{\partial v}$. Mais à la latitude de contact ($v = u_1$), une variation δr est proportionnelle à $(u - u_1)^2$, $(v - u_1)^2$.

A cette latitude (Note IV), la dérivée $\frac{\partial P}{\partial r}$ devient linéaire en $\frac{\partial P}{\partial v}$ et

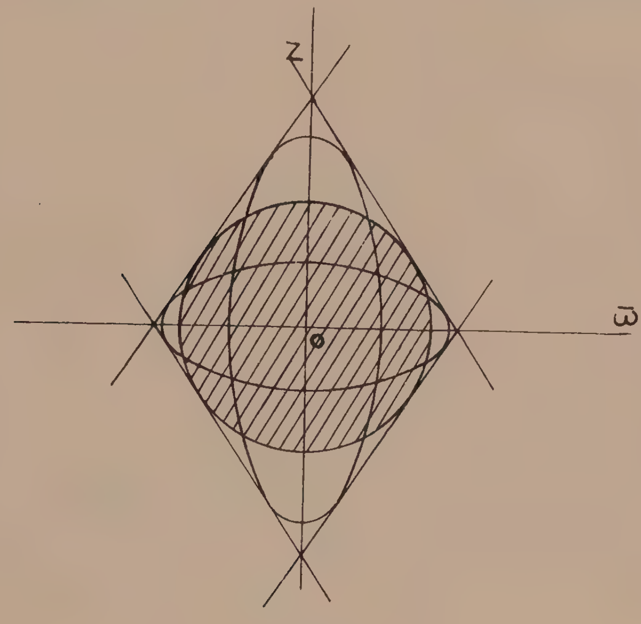


Fig. 3.

$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}$. De là résulte la nécessité d'une discussion spéciale de toute la solution et de la condition frontière, au voisinage de cette latitude.

La même circonstance complique l'écriture de la condition au fond, quand on essaie d'utiliser cette solution pour l'étude (approximative) d'un océan de faible profondeur. Loin des latitudes critiques, une *faible* profondeur est proportionnelle à $(u - u_1)$; aux latitudes critiques elle est proportionnelle à $(u - u_1)^2$; cela exige des précautions dans l'approximation.

6. — Pour terminer, nous allons montrer que nous sommes loin d'avoir épuisé toutes les formes possibles de développements en fonctions simples.

Partons pour simplifier de l'équation de LAPLACE

$$\Delta P = 0,$$

et supposons que nous écrivions la solution P sous forme d'un produit de deux fonctions. Pour voir à quelles équations on peut assujettir celles-ci, posons :

$$P = c^{\Phi} \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2\right] c^{\Phi}.$$

L'équation en Φ est :

$$\Delta\Phi + \Delta_1\Phi = 0,$$

en posant

$$\Delta_1\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)^2.$$

La division de P en produit se traduit par le partage de Φ en somme, soit :

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2.$$

On a alors :

$$(3) \quad \Delta\Phi_1 + \Delta_1\Phi_1 + \Delta\Phi_2 + \Delta_1\Phi_2 = -2\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial x}\frac{\partial \Phi_2}{\partial x} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial y}\frac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \frac{\partial \Phi_1}{\partial z}\frac{\partial \Phi_2}{\partial z}\right).$$

Toutes les solutions qu'on a l'habitude d'examiner sont telles que le second membre soit nul, c'est-à-dire telles que les surfaces Φ_1 constant, Φ_2 constant soient orthogonales Φ_1 et Φ_2 sont alors des solutions de :

$$\left\{\begin{aligned} \Delta\Phi_1 + \Delta_1\Phi_1 &= A \\ \Delta\Phi_2 + \Delta_1\Phi_2 &= -A, \end{aligned}\right.$$

(A étant une constante arbitraire), assujetties à la condition simple précédente.

Mais on pourrait aussi rechercher des solutions telles que le second membre de (3) soit la somme d'une expression fonctionnelle dépendant de Φ_1 et d'une expression dépendant de Φ_2.

$$\left\{\begin{aligned} & A_1F_1\left(\Phi_1, \frac{\partial \Phi_1}{\partial x}, \frac{\partial \Phi_1}{\partial y}, \dots \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial x^2}, \dots\right) \\ + & A_2F_2\left(\Phi_2, \frac{\partial \Phi_2}{\partial x}, \frac{\partial \Phi_2}{\partial y}, \dots \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial x^2}, \dots\right) \end{aligned}\right.$$

Ces expressions pourraient être des fonctions de Φ_1 (ou Φ_2), de ses diverses dérivées, des variables indépendantes, comprendre au besoin des intégrales.

Par exemple si l'on prenait :

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} 2\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial x}\frac{\partial\Phi_2}{\partial x} + \frac{\partial\Phi_1}{\partial y}\frac{\partial\Phi_2}{\partial y} + \frac{\partial\Phi_1}{\partial z}\frac{\partial\Phi_2}{\partial z}\right) = {} & \mathrm{A}_1 \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial x^2} + \mathrm{B}_1 \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial y^2} + \mathrm{C}_2 \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial z^2} \\ & + \mathrm{A}_2 \frac{\partial^2\Phi_2}{\partial x^2} + \mathrm{B}_2 \frac{\partial^2\Phi_2}{\partial z^2} + \mathrm{C}_2 \frac{\partial^2\Phi_2}{\partial z^2}, \end{aligned} \right.$$

A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2 étant des constantes, Φ_1 et Φ_2 satisferaient aux équations :

$$(1 + \mathrm{A}_1)\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial x^2} + (1 + \mathrm{B}_1)\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial y^2} + (1 + \mathrm{C}_1)\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial z^2} + \Delta_1\Phi_1 = \mathrm{A}$$

$$(1 + \mathrm{A}_1)\frac{\partial^2\Phi_2}{\partial x^2} + (1 + \mathrm{B}_2)\frac{\partial^2\Phi_2}{\partial y^2} + (1 + \mathrm{C}_2)\frac{\partial^2\Phi_2}{\partial z^2} + \Delta_2\Phi_2 = -\mathrm{A},$$

qui ne sont guère plus compliquées que les précédentes. *La difficulté consisterait, bien entendu, à choisir des solutions qui vérifient la condition* (4). Il semble probable que pour certaines formes de condition remplaçant la condition d'orthogonalité on aurait encore des résultats simples. Leur étude systématique présenterait le plus grand intérêt.

Les mêmes idées sont applicables à notre équation hyperbolique. Voyons seulement *par quoi est remplacée la condition d'orthogonalité*. Si on change z en $\frac{iz}{c}$ dans la condition d'orthogonalité, elle donne :

$$\frac{\partial\Phi_1}{\partial x}\frac{\partial\Phi_2}{\partial x} + \frac{\partial\Phi_1}{\partial y}\frac{\partial\Phi_2}{\partial y} - c^2\frac{\partial\Phi_1}{\partial z}\frac{\partial\Phi_2}{\partial z} = 0.$$

Supposons que l'on cherche des solutions qui soient de révolution autour de oz ; la condition se réduit à :

$$\frac{\partial\Phi_1}{\partial\varpi}\frac{\partial\Phi_2}{\partial\varpi} - c^2\frac{\partial\Phi_1}{\partial z}\frac{\partial\Phi_2}{\partial z} = 0.$$

Elle exprime qu'en chaque point les courbes Φ_1 constant, Φ_2 constant et les caractéristiques forment un *faisceau harmonique* [1]. En particulier si l'une des courbes devient tangente à une caractéristique, l'autre lui est tangente au même point. On retrouve, généralisée, une des propritées de notre dernier développement en série.

Quant à la condition d'orthogonalité vraie, satisfaite par les termes

(1) Il en serait évidemment de même dans toute transformation homographique.

de notre premier développement, c'est ici un exemple de condition plus compliquée imposée aux fonctions Φ_1 et Φ_2. On vient de voir que c'est un cas particulier parmi l'infinité des conditions possibles.

7. — Mon but, dans ces conférences a été d'attirer l'attention des jeunes mathématiciens sur quelques difficultés, intéressantes en elles-mêmes, et plus encore pour les applications hydrodynamiques, qui se présentent dans l'étude de l'équation hyperbolique la plus simple, dès que la frontière n'est plus celle que les mathématiciens ont pris l'habitude d'étudier. J'espère que ces difficultés exciteront la curiosité de quelques-uns d'entre eux.

Note I. — Dès la fin du XVIIIe siècle, les géomètres qui se sont occupés de la théorie du son ont rencontré des équations *hyperboliques*, et se sont occupés de leur « intégration générale » à l'aide de fonctions arbitraires, ou de la détermination de solutions particulières convenant à des conditions aux limites données (problèmes pour lesquels l'intégrale générale fut reconnue être rarement efficace). On pourra parcourir avec intérêt le vieux traité de calcul intégral de Léonard EULER, les *Œuvres* de POISSON, certains mémoires de DU BOIS-REYMOND (1864; 1883) et enfin de RIEMANNN (1860). Leurs résultats généraux se trouvent résumés, par exemple, dans le *Traité d'Analyse* » d'E. GOURSAT, t. III et les « Leçons sur quelques types simples d'équations aux dérivées partielles » de E. PICARD (*Cahiers scientifiques*, 1927). Le cas de plusieurs fonctions variables et plusieurs équations aux dérivées partielles a été étudié par VOLTERRA (Membranes), [*Acta Math.* 1894].

Note II. — Considérons donc le mouvement relatif d'un fluide par rapport à des axes *oxyz* tournant autour de *oz* avec une vitesse uniforme ω. En variables d'EULER, les équations du mouvement sont du type :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z} = X - \frac{\partial p}{\partial x}.$$

X, Y, Z représente la force totale, comprenant la force de CORIOLIS. — $2\omega v$, $2\omega u$, 0, et les forces attractives dépendant d'un potentiel V. Nous poserons :

$$P = V - p,$$

et nous supposerons les vitesses assez faibles pour que les termes du second ordre soient négligeables. Les équations se réduisent alors à :

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + 2\omega v &= \frac{\partial P}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial t} - 2\omega u &= \frac{\partial P}{\partial y} \\ \frac{\partial w}{\partial t} \qquad\quad &= \frac{\partial P}{\partial z}. \end{aligned}\right.$$

Si on élimine u, v w entre ces équations et l'équation de incompressibilité,

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{dy}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

on obtient l'équation en P :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\Delta P) + 4\omega^2 \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0.$$

Supposons alors que P, u, v, w soient des fonctions périodiques du temps, que nous écrirons (en changeant la signfication des lettres), $Pe^{i\theta t}$, $ue^{i\theta t}$, $ve^{i\theta t}$, $we^{i\theta t}$. Nous obtenons enfin l'équation :

$$\text{(A)} \qquad \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} - \frac{4\omega^2 - \theta^2}{\theta^2}\frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0$$

donnée dans le texte [1].

Précisons les conditions du problème. Le liquide est supposé recouvrir un globe sphérique. La vitesse de rotation étant faible, nous supposons que la surface du liquide tournant et gravitant ne s'écarte pas sensiblement d'une sphère concentrique au fond. Des forces perturbatrices données dépendant du potentiel $P^e e^{i\theta t}$ sont alors introduites, imposant [2] la période $\frac{2\pi}{\theta}$. Nous négligerons l'attraction exercée sur le liquide par le bourrelet (positif à certains endroits, négatif à d'autres) qui se forme alors. Les forces sont donc toutes connues. Il reste à écrire les conditions aux frontières, savoir l'uniformité de la pression à la surface libre, et la condition au fond. Il est commode pour cela d'introduire les coordonnées polaires : r (rayon), μ sinus de la latitude), α (longitude). Elles permettent d'écrire la composante de la vitesse suivant le rayon sous la forme :

$$U_r = \frac{i\theta}{\theta^2(4\omega^2 - \theta^2)}\left[4\omega^2\mu(1-\mu^2)\frac{1}{r}\frac{\partial P}{\partial \mu} + (\theta^2 - 4\omega^2\mu^2)\frac{\partial P}{\partial r} - i2\omega\theta\frac{1}{r}\frac{\partial P}{\partial \alpha}\right],$$

qui s'obtient aisément à partir des équations (1).

La condition à la surface libre donne alors (compte tenu de la condition correspondante avant l'établissement du potentiel P^e) :

$$i\theta(P - P^e) + gU_R = 0,$$

toutes les quantités étant prises à la surface libre de repos : $r = R$. Dans cette formule, il faut choisir *convenablement* l'intensité de la pesanteur g, en fonction de la latitude.

La condition au fond s'écrit simplement :

$$U_{R-h} = 0,$$

h étant la profondeur du liquide.

(1) Cf. POINCARÉ, *Acta Mathematica*, t. VII (1885), p. 356.
(1) Au bout d'un temps suffisamment long, en vertu des résistances passives.

Enfin, si l'on veut avoir le soulèvement ε en chaque point de la surface, ce qui est le but ordinaire des problèmes de marées, il suffira, P étant supposé connu, de remarquer que :

$$U_R = \frac{\partial\varepsilon}{\partial t} = i\theta\varepsilon.$$

Ainsi tout revient à déterminer une solution P de l'équation (2), régulière entre deux sphères concentriques, et satisfaisant sur chacune d'elles à une condition linéaire par rapport à P et à ses dérivées partielles. C'est *un problème classique dans le cas de l'équation de Laplace à laquelle se réduit l'équation* (2) *pour* $\omega = 0$. Mais l'équation (2) est une équation hyperbolique, au moins dans tous les cas suggérés par les marées terrestres. Pour les marées semi-diurnes luni-solaires, θ est en effet très voisin de ω, mais plus petit. Pour les marées diurnes θ est voisin de ω. A fortiori, pour les marées semi-mensuelles, mensuelles, etc., le coefficient $\frac{4\omega^2 - \theta^2}{\theta^2}$ est toujours positif.

Dans ce cas, rien de classique ne permet de former la solution cherchée. Dans les problèmes étudiés de propagation du son, la variable t remplace la variable z, et rien d'analogue à la distance, aucune expression de la forme $x^2 + y^2 + c^2t^2$, ne saurait intervenir. Dans les travaux de POINCARÉ sur la même équation [1], la nature de l'équation n'intervient pas, elle est traitée partout comme elliptique. Enfin la forme sphérique des frontières n'apporte pas de simplification importante, comme dans le cas de l'équation de LAPLACE, laquelle possède, peut-on dire, la symétrie sphérique.

Note III. — Posant

$$\frac{z}{r} = \mu, \qquad r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\left.\begin{aligned}(\theta^2 + 4\omega^2\mu^2 - 4\omega^2)(1 - \mu^2)\frac{\partial^2 M}{\partial\mu^2} + [\omega^2(12 - 8n)(1 - \mu^2) - 2\theta^2]\mu\frac{\partial M}{\partial\mu} \\ + \left[n[3\theta^2 - 4\omega^2] + n(n-2)(\theta^2 - 4^2\omega^2\mu^2) - \frac{\theta^2 k_2}{1 - r_1^2}\right]M\end{aligned}\right\} = 0.$$

Remarque : Une fonction M^k ne convient qu'à une seule valeur de n, puisque n apparaît dans deux coefficients — et linéairement dans l'un d'eux. L'équation correspondante du problème elliptique (fonctions tessérales T_n^k) ne contient n que pour le produit $n(n + 1)$, qui ne change pas si on remplace n par $-(n + 1)$, de sorte que l'on a $T_n^k = T^k_{-(n+1)}$

Note IV. — Des formules

$$\varpi = A\sqrt{(1 - u^2)(1 - v^2)}, \qquad z = Acuv$$

(1) *Loc. cit.*

on tire

$$du = \frac{cu\varpi d\varpi + Av(1 - u^2)dz}{cA^2(v^2 - u^2)}$$

$$dv = -\frac{cv\varpi d\varpi + Au(1 - v^2)dz}{cA^2(v^2 - u^2)}$$

$$r^2 = A^2[1 - u^2 - v^2 + (1 + c^2)u^2v^2]$$

et, à $\frac{z}{r}$ constant

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{(1 - u^2)u\frac{\partial}{\partial u} - (1 - v^2)v\frac{\partial}{\partial v}}{(v^2 - u^2)A\sqrt{1 - u^2 - v^2 + (1 + c^2)u^2v^2}}.$$

Le dénominateur v^2-u^2 crée évidemment une difficulté pour $v = u$, c'est-à-dire au point de contact avec le losange des caractéristiques.

En particulier, pour la solution $T_n^k(u) \cdot T_n^k(v)$, $\frac{\partial}{\partial u}$ et $\frac{\partial}{\partial v}$ deviennent égales, pour $u = v$; de sorte que le numérateur s'annule aussi ; $\frac{\partial P_n^k}{\partial r}$ prend un aspect indérerminé. Mais si, pour la même valeur de u, par exemple u_1, on développe en $(v - u)$ le numérateur, on obtient sans difficulté

$$\left(\frac{\partial P}{\partial r}\right)_{v=u} = \frac{(1 - 3u^2)\frac{\partial P}{\partial v} + u(1 - u^2)\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}}{A \cdot 2u\sqrt{1 - 2u^2 + (1 + c^2)u^4}}.$$

(Deux conférences données à l'Institut H. Poincaré le 28 et le 31 Mai 1930 et rédigées par M. Coulonel).

Sur quelques problèmes non résolus de la Physique Mathématique classique Propagation de la fusion

PAR

MARCEL BRILLOUIN

I

1. — La Physique mathématique classique, celle du XIX[e] siècle, pose des problèmes de deux espèces très différentes :

1° Ceux dans lesquels les domaines dont on étudie le changement de propriétés sont limités par des frontières géométriques données ;

2° Ceux dans lesquels ce sont ces frontières, soit fixes, soit mobiles, qui sont les véritables inconnues de la question.

Pour les problèmes de la première sorte, on est en possession de méthodes mathématiques variées qui conduisent généralement à la solution requise. Mais pour les seconds, c'est presque aussitôt après la mise en équations qu'on est arrêté, et dépourvu de toute méthode, ou même d'exemples à imiter.

Il suffit de rappeler combien peu d'exemples on a réussi à traiter de la forme des gouttes liquides ; quels détours KIRCHHOFF a dû employer pour l'étude des courbes élastiques.

2. — HELMHOLTZ ayant indiqué la condition d'existence de surfaces de discontinuité permanentes dans les liquides sans viscosité, a formé quelques exemples ; KIRCHHOFF a donné d'abord un peu plus de généralité à la méthode mathématique, puis l'a bien présentée, mais, pour les mouvements plans seulement, grâce à des propriétés particulières des fonctions imaginaires. La méthode réussit parce qu'en permutant les rôles des variables géométrique et dynamique, on est ramené en fait à traiter un problème à frontières fixes données — grâce à une représentation conforme. L'intéressant ce serait l'espace à 3 dimensions, et les surfaces de discontinuité qui naissent des bords d'obstacles limités en tous sens. Ici la permutation des variables géométriques et dynamiques ne sert plus à rien.

Sans discuter ici aucune des questions d'ordre physique que soulève le problème hydrodynamique initial, je me borne à constater l'impuissance en présence du problème mathématique précis que voici :

Étant donné un obstacle, à bords aigus, plongé dans un courant liquide uniforme et constant en amont au loin, trouver la surface de discontinuité permanente émanée des bords aigus, le long de laquelle la vitesse tangentielle est sur la face amont égale à la vitesse du courant, et nulle sur la face aval, où tout le liquide est en repos.

Arrêté dès ce premier pas, le géomètre reste coi en présence du problème d'état variable correspondant et de celui des pales d'hélice, même schématisé au delà de toute vraisemblance.

Au technicien de se débrouiller comme il pourra. C'est une situation peu glorieuse.

3. — Je prends une autre question posée depuis FOURIER, — un siècle — la propagation de la solidification du globe terrestre, supposé en fusion au temps origine, et elle aussi, schématisée au delà de toute vraisemblance, au point de faire perdre à la solution toute utilité géodésique, sauf comme tout premier travail d'approche en vue de problèmes un peu moins éloignés des conditions probables.

C'est ce premier problème que je vais poser, et dont je vais mettre en évidence les difficultés :

Propagation de la fusion de la glace. — Propagation de la solidification d'une croûte sphérique.

Le problème plan le plus simple a été traité il y a un siècle par LAMÉ et CLAPEYRON, dans un court mémoire, lu à l'Académie des Sciences le 10 mai 1830 [1].

Dès que la température initiale n'est pas uniforme ; ou la température superficielle pas constante ; ou la profondeur totale limitée, les difficultés semblent insurmontables.

Et pour les problèmes sphériques, c'est bien pire.

(1) Publié aux *Annales de Chimie et de Physique* t. XLVII, 1831, p. 250-256.

Malgré son titre « Mémoire sur la solidification par refroidissement d'un globe liquide », c'est seulement en paroles qu'il s'agit d'un globe. Le problème réellement traité dans la note finale de deux pages, est celui de la formation d'une croûte solide plane par refroidissement de la surface supérieure à une température constante, le liquide indéfini au-dessous restant à la température constante et uniforme de solidification.

$$s = \beta\sqrt{t}.$$

L'épaisseur croît proportionnellement à la racine carrée du temps ; mais les auteurs ne déterminent pas le coefficient β.

II

4. — *Surfaces isothermes planes.* — Commençons par un problème plan dont Franz NEUMANN (1798-1895) a fourni la solution dans ses *Leçons inédites* de Königsberg au début de sa sixième année de cours (vers 1835-40 ?) d'après H. WEBER (1).

La même solution a été donnée par STEFAN, d'une manière indépendante, en 1889, à l'Académie des Sciences de Vienne, et imprimée dans le volume XCVIII des *Sitzungsberichte* de cette académie (*Abth*, II.) p. 473-484 paru en 1890.

Soient :

c_1 la chaleur spécifique de la glace ;

ρ_1 sa densité ;

k_1 sa conductibilité calorique ;

c_2, ρ_2 k_2, les mêmes grandeurs pour l'eau ;

L la chaleur de fusion de la glace ;

Θ_f la température de fusion ;

z la profondeur depuis la surface libre de référence ($z = 0$) ;

Θ_1 (z, t) la température sur le plan z dans la glace, à l'époque t ;

Θ_2 (z, t) la température dans l'eau.

Pour réduire le problème *mathématique* à ses difficultés essentielles, on le simplifie en laissant de côté des propriétés physiques pourtant importantes :

Simplifications.

On suppose l'eau liquide *immobile* maintenue à la température $\Theta_2 > \Theta_f$ constante, pour z très grand. On néglige les variations de chaleur spécifique, et, ce qui est plus grave, de conductibilité, avec la température. On néglige également la dilatation, c'est-à-dire les variations de densité.

En résumé on traite c_1, k_1, ρ_1, c_2, ρ_2, k_2, comme des constantes.

On néglige aussi le changement de densité par fusion. Toute cause de changement de pression ayant été négligée, on peut supposer que la température de fusion Θ_f est une constante, ainsi que la chaleur de fusion L.

(1) *Die partiellen Differential-Gleichungen der Mathematischen Physik, nach Riemann's Vorlesungen,* Braunwschweig, 1901, 4e édition, t. II, pp. 118-122.

5. — Le problème ayant été ainsi schématisé, les équations sont

$$\text{I}\quad\begin{cases}\text{dans la glace} & \left(\dfrac{k_1}{c_1\rho_1}\right)\dfrac{\partial^2\Theta_1}{\partial z^2} = \dfrac{\partial\Theta_1}{\partial t}\\[2mm] \text{dans l'eau} & \left(\dfrac{k_2}{c_2\rho_2}\right)\dfrac{\partial^2\Theta_2}{\partial z^2} = \dfrac{\partial\Theta_2}{\partial t}\end{cases}$$

à la surface de jonction $z = \zeta(t)$

$$\text{II}\qquad \Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_f$$

avec

$$\text{II}'\qquad L\rho\frac{\partial\zeta}{\partial t} = \left(k_1\frac{\partial\Theta_1}{\partial z} - k_2\frac{\partial\Theta_2}{\partial z}\right)_{z=\zeta}$$

On écrit ici ρ (sans distinguer entre la densité liquide ou solide !), dans le 1er membre, où $\left(\rho\dfrac{\partial\zeta}{\partial t}\right)$ est l'épaisseur d'eau congelée par seconde.

Le second membre représente, l'excès de la chaleur enlevée par conductibilité du côté « glace » sur la chaleur apportée du côté « eau ».

Même dans ces conditions physiquement simplifiées à l'excès, on pourrait être curieux de savoir comment l'épaisseur de glace varie avec le temps, pour une distribution initiale, Θ_0 (z), *arbitraire* des températures dans toute la profondeur $(z > o)$ avec une loi de variation Θ_s (t) *arbitraire* de la température superficielle.

Ce problème n'a pas été traité.

6. — Le problème traité, parce que des intégrales de l'équation de la chaleur déjà données par Fourier et Laplace vers 1820 [1], s'y sont trouvées adaptées, est le suivant.

Etat initial : pas de glace, $\zeta = 0$; température initiale de l'eau *uniforme* $\Theta_0(z) = \Theta_\infty$ quelconque supérieure à la température de fusion.

Au temps $t = 0$, on établit brusquement la température $\Theta_s < \Theta_f$ à la surface libre $z = 0$, et on la maintient *constante* en absorbant toute la chaleur que la solidification de la glace apporte par conductibilité à la surface libre.

Ainsi, la solution s'applique au cas où, au-dessus d'un lac profond,

1) Voir note finale.

dont toute l'eau est à une même température quelconque (+ 5°, + 10°, + 15°, par exemple), arrive brusquement de l'air au-dessous de zéro dont la température se maintient exactement fixe (— 10°, par exemple).

Il s'est formé instantanément une mince couche de glace, dont la face libre est à Θ_s(— 10°) et dont la face en contact avec l'eau est remontée aussitôt à la température de fusion Θ_f.

7. — La solution est

III
$$\left\{\begin{aligned} \Theta_1(z, t) - \Theta_f &= [\Theta_s - \Theta_f]\left[1 - \frac{\mathcal{E}rf\left(\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}\right)}{\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\right)}\right] \\ \Theta_2(z, t) - \Theta_f &= [\Theta_\infty - \Theta_f]\frac{\mathcal{E}rf\left(\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}\right) - \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\right)}{1 - \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\right)} \end{aligned}\right.$$

en posant, suivant une notation qui rappelle qu'il s'agit de la fonction des erreurs.

(III')
$$\mathcal{E}rf(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u e^{-u^2}du, \quad \cdots \quad \left\{\begin{aligned} \mathcal{E}rf(0) &= 0 \\ \mathcal{E}rf(\infty) &= 1 \end{aligned}\right.,$$

La surface de contact eau glace, est au point

IV
$$z = \zeta = \alpha\sqrt{t};$$

α doit être tiré de l'équation

IV'
$$\left\{\begin{aligned} &-\sqrt{\frac{k_1c_1\rho}{\pi}}\frac{\Theta_s - \Theta_f}{\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\right)}e^{-\frac{\alpha^2}{4}\frac{c_1\rho}{k_1}} \\ &-\sqrt{\frac{k_2c_2\rho}{\pi}}\frac{\Theta_\infty - \Theta_f}{1 - \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\right)}e^{-\frac{\alpha^2}{4}\frac{c_2\rho}{k_2}} \end{aligned}\right\} = \frac{L\rho}{2}\cdot\alpha$$

Pour que la solidification progresse vers les z positifs, il faut que les températures extrêmes Θ_s, Θ_∞ soient telles que l'équation donne une valeur de α *positive*.

La discussion de l'équation en α n'a été entreprise ni par Neumann, ni par Stefan, ni par H. Weber.

Pour une matière donnée il y figure 5 grandeurs caractéristiques de cette matière :

$$\frac{c_1\rho}{k_1}, \qquad \frac{c_2\rho}{k_2}, \qquad k_1, \qquad k_2, \qquad kL\rho.$$

Il faudrait dresser le tableau numérique des α, en fonction des deux données qui restent arbitraires :

$$\Theta_s - \Theta_f < 0, \qquad \Theta_\infty - \Theta_f > 0.$$

On peut adopter pour l'eau, comme ordre de grandeur (CGS)

$$\frac{0{,}50}{0{,}004}, \qquad \frac{1}{0{,}00125}, \qquad 0{,}004, \qquad 0{,}00125, \qquad 80.$$

L'équation en $\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ est alors

$$\left.\begin{array}{r} 0{,}045\,(\Theta_f - \Theta_s)\,\dfrac{e^{-125\frac{\alpha^2}{4}}}{\mathcal{E}rf\left(11\,\frac{\alpha}{2}\right)} \\ -\,0{,}035\,(\Theta_\infty - \Theta_f)\,\dfrac{e^{-800\frac{\alpha^2}{4}}}{1 - \mathcal{E}rf\left(28\,\frac{\alpha}{2}\right)} \end{array}\right\} = 142\left(\frac{\alpha}{2}\right).$$

En se donnant un certain nombre de valeurs de α, on obtiendra un nombre égal de relations linéaires entre $\Theta_f - \Theta_s$ et $\Theta_\infty - \Theta_f$.

On tracera les droites correspondantes, avec leur cote α. Si le réseau ainsi tracé est assez serré, on déterminera à vue, d'après la position du point donné $\Theta_f - \Theta_s$, $\Theta_\infty - \Theta_f$ pour chaque problème particulier — la cote de la droite du faisceau sur laquelle il se trouverait. D'où le coefficient de $\sqrt{t}$ dans la propagation de la fusion.

Répartition des droites : Calculs et tracés de M. Coulomb.

$$45\,\frac{e^{-125\frac{\alpha^2}{4}}}{\mathcal{E}rf\left(11\,\frac{\alpha}{2}\right)}\,(\Theta_f - \Theta_s) - 35\,\frac{e^{-800\frac{\alpha^2}{4}}}{1 - \mathcal{E}rf\left(28\,\frac{\alpha}{2}\right)}\,(\Theta_\infty - \Theta_f) = 142\,000\,\frac{\alpha}{2}$$

ou

$$AX - BY = C$$

I. — α petit.

$$\mathcal{E}rf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x - \frac{x^3}{3} + \cdots\right).$$

Si on se contente d'abord du premier ordre d'approximation, pour voir l'allure du faisceau, on obtient les droites

$$\frac{3{,}63}{\left(\frac{\alpha}{2}\right)} X - 35\, Y = 142\,000 \left(\frac{\alpha}{2}\right),$$

qui enveloppent la parabole $Y = -13\sqrt{-X}$ (fig. 1).

Exemple : Pour $\alpha = 0{,}01$ on obtient $726\, X - 35\, Y = 710$ au lieu de $726\, X - 40{,}6\, Y = 710$ (voir tableau I).

Une bonne approximation est obtenue par la formule

$$\boxed{\frac{3{,}63}{\left(\frac{\alpha}{2}\right)} X - 35\left(1 + 31{,}6\,\frac{\alpha}{2}\right) Y = 142\,000\,\frac{\alpha}{2},}$$

où 2 erreurs de signe contraire sont commises sur le coefficient de Y.

Exemple : Elle donne pour $\alpha = 0{,}01$: $726\, X - 40{,}5\, Y = 710$.

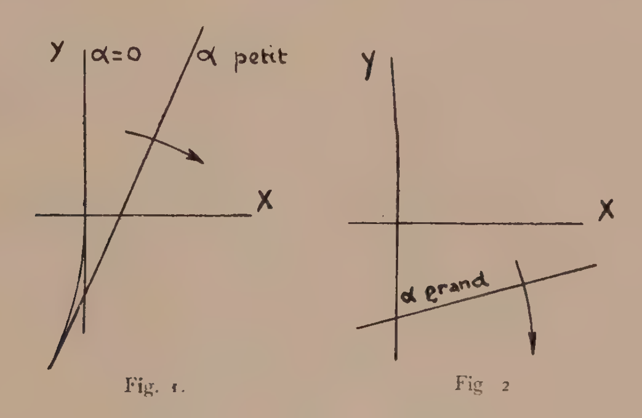


Fig. 1.   Fig. 2

II. — α grand

$$\mathcal{E}rf(x) = 1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{1}{2x^2} + \cdots\right)$$

On obtient de même au premier ordre d'approximation

$$45\, e^{-125\frac{\alpha^2}{4}}\, X - 1790\,\frac{\alpha}{2}\, e^{-16\frac{\alpha^2}{4}}\, Y = 142\,000\,\frac{\alpha}{2}$$

ou sensiblement

$$Y = -79\, e^{+16 \frac{\alpha^2}{4}}.$$

La droite s'éloigne rapidement à l'infini en devenant parallèle à ox (fig. 2).

Exemple : $\alpha = 0{,}4$ donne (par le calcul complet) :

$$0{,}328\ X - 224\ Y = 56\,800.$$

On voit avec quelle rapidité la droite s'éloigne. Ce cas n'offrant aucun intérêt pratique, nous ne chercherons pas de formule d'approximation.

Tableau applicable à la glace :

On peut restreindre à $0 < X < 20^0$, $0 < Y < 80^0$. D'où :

α	A	B	C
0,01	726	40,6	710
0,02	359	46,8	1 420
0,03	236	53,0	2 130
0,04	175	59,4	2 840

Points ayant servi à la construction des graphiques.

$\alpha = 0{,}01$	$Y = 0$ $X = 1{,}0$	$Y = 80$ $X = 5{,}5$	Cotes en dixièmes de degré.
$\alpha = 0{,}02$	$Y = 0$ $X = 4{,}0$	$Y = 80$ $X = 14{,}4$	
$\alpha = 0{,}03$	$Y = 0$ $X = 9{,}0$	$X = 20$ $Y = 48{,}9$	
$\alpha = 0{,}04$	$Y = 0$ $X = 16{,}2$	$X = 20$ $Y = 11{,}1$	

C'est à l'aide de ces nombres qu'a été construit le graphique. Dans leur partie utile, les droites sont tracées en trait plein ; leur prolongement, en traits interrompus, a servi à tracer l'enveloppe. Celle-ci est assez bien définie pour permettre de tracer sans erreur notable, la droite qui passe par un point quelconque $\Theta_f - \Theta_s$, $\Theta_\infty - \Theta_f$, donné et de la coter en α, par interpolation à vue (par exemple sur

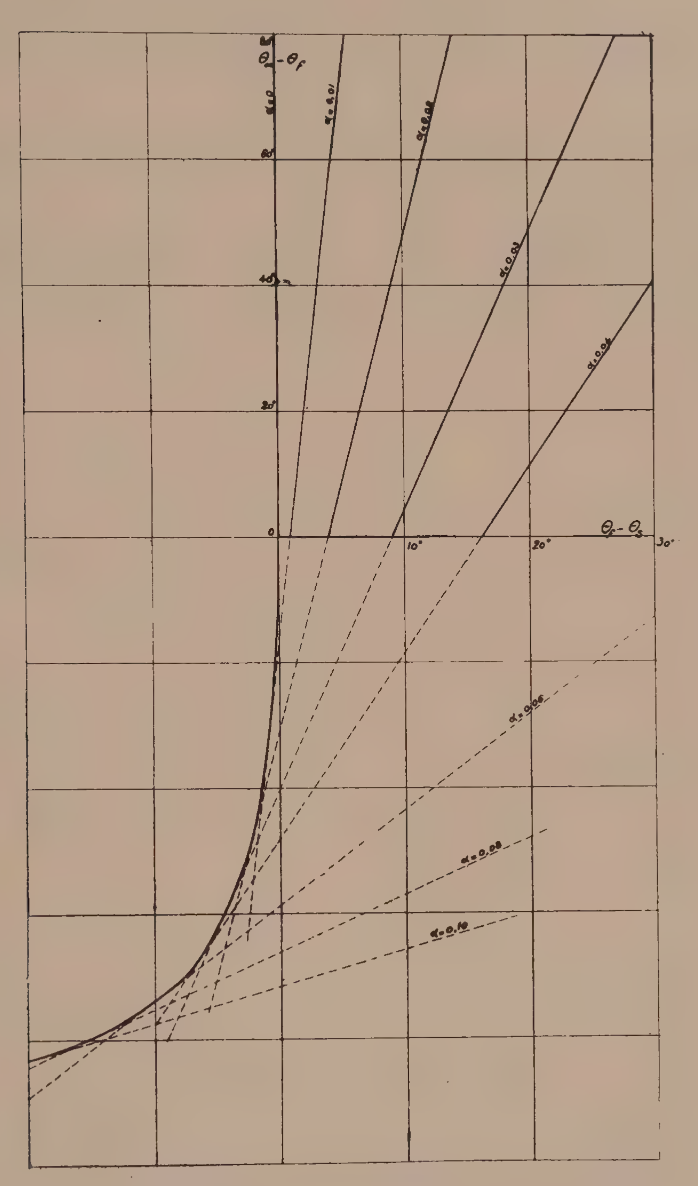


Fig. 3. — Eau et glace : $\Theta_\infty - \Theta_f$ en ordonnée ; $\Theta_f - \Theta_s$ en abscisse.

l'arc de cercle tracé du point de contact avec l'enveloppe comme centre). Partant de cette valeur de α, l'équation fournira par approximations très rapides la valeur exacte avec 3 ou 4 chiffres si on le juge utile.

8. — STEFAN a résolu le problème un peu différent dans lequel une colonne de glace infinie du côté négatif, à température uniforme Θ_g est subitement mise en contact avec une colonne d'eau infinie, à température uniforme Θ_e. La face de contact prend subitement la température de fusion Θ_f, la face extrême, $z = -\infty$, de la glace est maintenue à Θ_g, et la température de l'eau au loin ($z = +\infty$) reste Θ_∞.

Les températures sont partout données par

$$(\mathrm{V})\qquad \left\{\begin{aligned} \theta - \theta_f &= (\theta_g - \theta_f)\,\frac{\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\right) - \mathcal{E}rf\left(\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}\right)}{\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\right) + 1} \\ \theta - \theta_f &= (\theta_e - \theta_f)\,\frac{\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\right) - \mathcal{E}rf\left(\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}\right)}{\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c^2\rho}{k_2}}\right) - 1}\end{aligned}\right.$$

avec la propagation

$$(\mathrm{V}')\qquad \zeta = \alpha\sqrt{t}$$

et la condition thermique

$$(\mathrm{VI})\qquad \left\{\begin{aligned} L\rho\alpha = &-k_1\,\frac{(\theta_g - \theta_f)}{1 + \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\right)}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{\alpha^2 c_1\rho}{4k_1}} \\ &+ k_2\,\frac{\theta_e - \theta_f}{\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\right) - 1}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{\alpha^2 c_2\rho}{4k_2}}.\end{aligned}\right.$$

9. — Arrivons aux problèmes plans, avec distribution initiale *arbitraire* des températures.

Commençons par le problème général plan.

Une couche de glace d'épaisseur l_1 est surmontée d'une couche d'eau d'épaisseur l_2.

Dans l'état initial, la température de la glace est $\Phi^{\mathrm{I}}(z)$, et celle de l'eau $\Phi^{\mathrm{II}}(z)$. A la surface plane de contact, la température commune est la température de fusion Θ_f.

On fait varier d'une manière connue en fonction du temps les températures $\Theta^{\mathrm{I}}(-l_1, t)$, $\Theta^{\mathrm{II}}(+l_2, t)$, des plans extrêmes $z = -l_1$, $z = +l_2$.

On cherche comment progresse la surface de fusion, et comment varie la distribution des températures.

Voici une manière de poser le problème mathématique qui conduit à un système de cinq équations intégrales :

Posons

$$\text{(VII)} \qquad N\left(z-\gamma, \frac{tk_1}{c_1\rho}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{c_1\rho}{tk_1}}\, e^{-\frac{(z-\gamma)^2 c_1\rho}{4k_1 t}}.$$

L'équation de conductibilité a, comme on sait, (LAPLACE, FOURIER) pour intégrale générale

$$\text{(VIII)} \qquad \Theta_1(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{\mathrm{I}}(\gamma) N\left(z-\gamma, \frac{tk_1}{c_1\rho}\right) d\gamma$$

où $\Phi^{\mathrm{I}}(z)$ représente la distribution initiale des températures $\Theta_1(z, 0)$, tout le long de la colonne $-\infty \leqslant z \leqslant \infty$.

Pour une barre de glace (I) limitée, $-l_1 \leqslant z \leqslant 0$, la fonction Φ^{I} est donnée, et connue, seulement dans l'intervalle $-l_1 \to 0$; en dehors de cet intervalle elle est inconnue. Ce sont les fonctions

$$\text{(IX)} \qquad \begin{cases} \Phi = \Psi^{\mathrm{I}}_{-}(\gamma) & -\infty \leqslant z \leqslant -l_1, \\ \Phi = \Psi^{\mathrm{I}}_{+}(\gamma) & 0 \leqslant z \leqslant \infty \end{cases}$$

que je vais prendre comme inconnues ainsi que les fonctions analogues relatives à la colonne d'eau (II), qui s'étend de 0 à $+l$.

$$\text{(X)} \qquad \Theta_{\mathrm{II}}(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{\mathrm{II}}(\gamma) N\left(z-\gamma, \frac{tk_2}{c_2\rho}\right) d\gamma$$

avec Φ^{II} donné le long de la colonne $0 \leqslant z \leqslant l_2$ et inconnu en dehors

$$\text{(XI)} \qquad \begin{cases} \Phi^{\mathrm{II}} = \Psi^{\mathrm{II}}_{-}(\gamma) & -\infty \leqslant z \leqslant 0 \\ \Phi^{\mathrm{II}} = \Psi^{\mathrm{II}}_{+}(\gamma) & l_2 \leqslant z \leqslant \infty. \end{cases}$$

Pour déterminer ces quatre fonctions Ψ ainsi que la loi de propagation

(XII) $$z = \zeta(t)$$

de la surface de fusion, on aura les *cinq* conditions aux extrémités libres fixes, et à la surface de jonction mobile :

Extrémités fixes : températures données en fonction du temps, depuis $t = 0$

(XIII) $$\left\{ \begin{aligned} \Theta^{\mathrm{I}}(-l_1, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\gamma) \mathrm{N}\left(-l_1 - \gamma, \frac{tk_1}{c_1\rho}\right) d\gamma \\ \Theta^{\mathrm{II}}(l_2, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{\mathrm{II}}(\gamma) \mathrm{N}\left(l_2 - \gamma, \frac{tk_2}{c_2\rho}\right) d\gamma. \end{aligned} \right.$$

Surface de jonction ; température de fusion Θ_f, constante :

(XIV) $$\left\{ \begin{aligned} \Theta_f &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{\mathrm{I}}(\gamma) \mathrm{N}\left(\zeta(t) - \gamma, \frac{tk_1}{c_1\rho}\right) d\gamma \\ \Theta_f &= \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{\mathrm{II}}(\gamma \, \mathrm{N}\left(\zeta(t) - \gamma, \frac{tk_2}{c_2\rho}\right) d\gamma. \end{aligned} \right.$$

Equation calorimétrique

(XV) $$\left\{ \begin{aligned} \mathrm{L}\rho \frac{\partial \zeta}{\partial t} = k_1 &\int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{\mathrm{I}}(\gamma) \mathrm{N}'\left(\zeta(t) - \gamma, \frac{tk_1}{c_1\rho}\right) d\gamma \\ - k_2 &\int_{-\infty}^{\infty} \Phi^{\mathrm{II}}(\gamma) \mathrm{N}'\left(\zeta(t) - \gamma, \frac{tk_2}{c_2\rho}\right) d\gamma \end{aligned} \right.$$

en posant

$$\mathrm{N}' = \frac{\partial \mathrm{N}}{\partial z} = -2 \cdot \frac{(z-\gamma)c\rho}{4kt} \times \mathrm{N}\left(z - \gamma, \frac{tk}{c\rho}\right).$$

Les deux premières équations (XIII), aux extrémités fixes, sont de types connu. Mais l'introduction de $\zeta(t)$ à la place de z dans les noyaux, N_1, N_2, N_1', N_2', dans les trois équations de la surface de jonction, fournit, pour la détermination des 4 fonctions Ψ^{I}_{-}, Ψ^{I}_{+}, Ψ^{II}_{-}, Ψ^{II}_{+}, et de $\zeta(t)$ un type d'équation intégrale, non étudié jusqu'ici, du moins à ma connaissance.

Le problème est posé ; il serait bien désirable qu'on sût le résoudre.

10. — Essayons d'appliquer la méthode précédente au Problème de Stefan.

Etat initial

Glace $\qquad -\infty < z < 0, \qquad \Theta(z, 0) = \Theta_g$ constante

Alors :

$\Phi_1 = \theta_g$; Ψ_+ est inconnue, $\Psi_- = 0$

Eau $0 < z < \infty$ $\theta(z, 0) = \theta_e$ constante

$\Phi_2 = \theta_e$, Ψ_- est inconnue, $\Psi_+ = 0$.

L'extension infinie des deux colonnes supprime deux fonctions inconnues.

EXTRÉMITÉS

$$\left.\begin{array}{ll} z = -\infty, & \theta_1 = \theta_g \\ z = +\infty, & \theta_2 = \theta_e \end{array}\right\} \text{constantes}$$

A une époque t quelconque, la température de la glace sera donnée par

$$\theta_1(z, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\theta_g \int_{-\infty}^{-\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}} e^{-\beta^2} d\beta + \int_{-\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}}^{\infty} \Psi_+\left(z + 2\beta\sqrt{\frac{k_1 t}{c_1\rho}}\right) e^{-\beta^2} d\beta\right]$$

et celle de l'eau par

$$\theta_2(z, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\theta_e \int_{-\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + \int_{-\infty}^{-\frac{z}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}} \Psi_-\left(z + 2\beta\sqrt{\frac{k_2 t}{c_2\rho}}\right) e^{-\beta^2} d\beta\right]$$

Les conditions aux extrémités sont satisfaites d'elles-mêmes, ce qui supprime deux des équations de condition. Restent les deux conditions, thermométrique et calorimétrique à la surface mobile de contact :

$$\theta_f = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\theta_g \int_{-\infty}^{-\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}} e^{-\beta^2} d\beta + \int_{-\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}}^{\infty} \Psi_+\left(\zeta(t) + 2\beta\sqrt{\frac{k_1 t}{c_1\rho}}\right) e^{-\beta^2} d\beta\right]$$

$$\theta_f = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\theta_e \int_{-\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta + \int_{-\infty}^{-\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}} \Psi_-\left(\zeta(t) + 2\beta\sqrt{\frac{k_2 t}{c_2\rho}}\right) e^{-\beta^2} d\beta\right]$$

avec

$$L\rho\frac{\partial\zeta}{\partial t} = \left\{\begin{array}{l} \dfrac{k_1}{\sqrt{\pi}}\left[\dfrac{\theta_g - \Psi_+(0)}{2\sqrt{k_1 t}}\sqrt{c_1\rho}\, e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_1\rho}{4k_1 t}} - \displaystyle\int_{-\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}}^{\infty} \frac{\partial\Psi_+}{\partial z}\left(\zeta(t) + 2\beta\sqrt{\frac{k_1 t}{c_1\rho}}\right) e^{-\beta^2} d\beta\right] \\ -\dfrac{k_2}{\sqrt{\pi}}\left[\dfrac{\theta_e - \Psi_-(0)}{2\sqrt{k_2 t}}\sqrt{c_2\rho}\, e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_2\rho}{4k_2 t}} - \displaystyle\int_{-\infty}^{-\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}} \frac{\partial\Psi_-}{\partial z}\left(\zeta(t) + 2\beta\sqrt{\frac{k_2 t}{c_2\rho}}\right) e^{-\beta^2} d\beta\right] \end{array}\right.$$

On resterait encore bien embarrassé pour tirer ζ *méthodiquement* de ces équations, si leur forme ne suggérait *d'essayer* $\zeta = \alpha\sqrt{t}$. et aussi — à tout hasard — de prendre Ψ^{II}_{-} constante, et Ψ^{I}_{+} constante, à choisir convenablement, s'il n'apparaît pas d'impossibilité.

Il faut alors

$$\theta_f = \frac{1}{2}\theta_g\left[1 - \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha\sqrt{c_1\rho}}{2\sqrt{k_1}}\right)\right] + \frac{1}{2}\Psi_+\left[1 + \mathcal{E}rf\frac{\alpha\sqrt{c_1\rho}}{2\sqrt{k_1}}\right]$$

$$\theta_f = \frac{1}{2}\theta_e\left[1 + \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha\sqrt{c_2\rho}}{2\sqrt{k_2}}\right)\right] + \frac{1}{2}\Psi_-\left[1 - \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha\sqrt{c_2\rho}}{2\sqrt{k_2}}\right)\right].$$

Puis

$$\frac{L\rho\alpha}{2} = \left\{\begin{array}{l} \dfrac{k_1}{\sqrt{\pi}}\dfrac{\sqrt{c_1\rho}}{\sqrt{k_1}}(\theta_g - \Psi_+)e^{-\frac{\alpha^2 c_1\rho}{4k_1}} - 0 \\[2ex] -\dfrac{k_2}{\sqrt{\pi}}\dfrac{\sqrt{c_2\rho}}{\sqrt{k_2}}(\theta_e - \Psi_-)e^{-\frac{\alpha^2 c_2\rho}{4k_2}} + 0 \end{array}\right.$$

en supprimant le facteur commun $\dfrac{1}{\sqrt{t}}$.

C'est précisément l'équation VI de STEFAN pour la détermination de α (§ 8).

11. — Le problème de NEUMANN se présente un peu autrement parce que la colonne de matière est limitée au plan $z = 0$, et s'étend seulement du côté positif.

Pour une telle colonne de matière, si elle restait homogène, il faudrait connaître la distribution initiale $\Theta(z, 0)$ des températures sur la colonne $0 \leqslant z \leqslant \infty$ et la loi de variation $\Theta\ (0, t)$ des températures à l'extrémité en fonction du temps $0 \leqslant t < \infty$.

On aurait alors, comme on sait

$$\text{(XVI)}\quad \left\{\begin{array}{l} \Theta(z, t) = \displaystyle\int_0^\infty \Theta(\gamma, 0)\,\frac{e^{-\frac{(z-\gamma)^2 c\rho}{4kt}} - e^{-\frac{(z+\gamma)^2 c\rho}{4kt}}}{2\sqrt{\pi k t}}\sqrt{c\rho}\,d\gamma \\[2ex] \qquad + \displaystyle\int_0^t \Theta(0,\tau)e^{-\frac{z^2 c\rho}{4k(t-\tau)}}\frac{z\sqrt{c\rho}}{2\sqrt{\pi k}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}}. \end{array}\right.$$

Dans le problème de NEUMANN je regarderai $\Theta^{\text{II}}\ (0, t)$ comme une fonction inconnue, pour l'eau. Pour la glace, au contraire, qui va naître à partir de l'origine, c'est la distribution initiale $\Theta^{\text{I}}\ (z, 0)$ qui est inconnue, et la température à l'origine $\Theta^{\text{I}}\ (0, t)$ qui est donnée.

Les conditions thermométrique et calorimétrique à la surface mobile de jonction vont fournir les trois équations intégrales nécessaires pour déterminer ces deux fonctions $\Theta^{I}(z, o)$, $\Theta^{II}(o, t)$ et la loi de progression $z = \zeta(t)$ de la surface de solidification :

Je poserai :

$$\Theta^{I}(o, t) = \Phi^{I}(t), \qquad \Theta^{I}(z, o) = \Psi_{I}(z) \qquad \text{glace}$$
$$\Theta^{II}(o, t) = \Psi^{II}(t), \qquad \Theta^{II}(z, o) = \Phi^{II}(z) \qquad \text{eau}$$

Les Φ sont données ; les Ψ inconnues.

$$(\text{XVII}) \left\{ \begin{aligned} \Theta_{r} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{\pi k_1 t}}\int_0^\infty \Psi^{I}(\gamma)\left[e^{-\frac{(\zeta(t)-\gamma)^2 c_1\rho}{4k_1 t}} - e^{-\frac{(\zeta(t)+\gamma)^2 c_1\rho}{4k_1 t}}\right]d\gamma \\ &\quad + \frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{\pi k_1}}\int_0^t \Phi^{I}(\tau)e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_1\rho}{4k_1(t-\tau)}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}} \\ \Theta_{r} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{\pi k_2 t}}\int_0^\infty \Phi^{II}(\gamma)\left[e^{-\frac{(\zeta(t)-\gamma)^2 c_2\rho}{4k_2 t}} - e^{-\frac{(\zeta(t)+\gamma)^2 c_2\rho}{4k_2 t}}\right]d\gamma \\ &\quad + \frac{\zeta(t}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{\pi k_2}}\int_0^t \Psi^{II}(\tau)e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_2\rho}{4k_2(t-\tau)}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}} \end{aligned} \right.$$

Puis

$$(\text{XVIII}) \quad L\rho\frac{\partial\zeta}{\partial t} = \left\{ \begin{aligned} &-k_1\frac{1}{4\sqrt{\pi}}\left(\frac{c_1\rho}{k_1 t}\right)^{3/2}\int_0^\infty \Psi^{I}(\gamma)\Big[(\zeta(t)-\gamma)e^{-\frac{(\zeta(t)-\gamma)^2 c_1\rho}{4k_1 t}} \\ &\qquad\qquad - (\zeta(t)+\gamma)e^{-\frac{(\zeta(t)+\gamma)^2 c_1\rho}{4k_1 t}}\Big]d\gamma \\ &-k_1\frac{1}{4\sqrt{\pi}}\left(\frac{c_1\rho}{k_1}\right)^{3/2}\overline{\zeta(t)}^2\int_0^t \Phi^{I}(\tau)e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_1\rho}{4k_1(t-\tau)}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{5/2}} \\ &\qquad\qquad + \frac{\sqrt{k_1 c_1\rho}}{2\sqrt{\pi}}\int_0^t e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_1\rho}{4k_1(t-\tau)}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}} \\ &+k_2\frac{1}{4\sqrt{\pi}}\left(\frac{c_2\rho}{k_2 t}\right)^{3/2}\int_0^\infty \Phi^{II}(\gamma)\Big[(\zeta(t)-\gamma)e^{-\frac{(\zeta(t)-\gamma)^2 c_2\rho}{4k_2 t}} \\ &\qquad\qquad - (\zeta(t)+\gamma)e^{-\frac{(\zeta(t)+\gamma)^2 c_2\rho}{4k_2 t}}\Big]d\gamma \\ &+k_2\frac{1}{4\sqrt{\pi}}\left(\frac{c_2\rho}{k_2}\right)^{3/2}\overline{\zeta(t)}^2\int_0^t \Psi^{II}(\tau)e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_2\rho}{4k_2(t-\tau)}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{5/2}} \\ &\qquad\qquad - \frac{\sqrt{k_2 c_2\rho}}{2\sqrt{\pi}}\int_0^t e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_2\rho}{4k_2(t-\tau)}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}}. \end{aligned} \right.$$

Le cas général paraît encore moins abordable que dans le problème de STEFAN.

12. — Examinons donc le cas où les fonctions données sont des constantes. Tous calculs faits, il vient

$$\theta_f = \Phi^{\mathrm{I}} + (\Psi^{\mathrm{I}} - \Phi^{\mathrm{I}}) \mathcal{E}rf\left(\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1 t}}\right)$$

$$\theta_f = \Phi^{\mathrm{II}} + (\Psi^{\mathrm{II}} - \Phi^{\mathrm{II}}) \left[\mathrm{I} - \mathcal{E}rf\left(\frac{\zeta(t)}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2 t}}\right)\right]$$

et

$$\mathrm{L}\rho\frac{\partial\zeta}{\partial t} - \sqrt{\frac{k_1 c_1 \rho}{\pi t}}(\Psi_1^{\mathrm{I}} - \Phi_1^{\mathrm{I}})e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_1\rho}{4k_1 t}} + \sqrt{\frac{k_2 c_2\rho}{\pi t}}(\Psi^{\mathrm{II}} - \Phi^{\mathrm{II}})e^{-\frac{\overline{\zeta(t)}^2 c_2\rho}{4k_2 t}}$$

Avec

$$\zeta(t) = \alpha\sqrt{t}$$

ces trois équations deviennent

$$\theta_f = \Psi^{\mathrm{I}}\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\right) + \Phi^{\mathrm{I}}\left[\mathrm{I} - \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho}{k_1}}\right)\right]$$

$$\theta_f = \Phi^{\mathrm{II}}\mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\right) + \Psi^{\mathrm{II}}\left[\mathrm{I} - \mathcal{E}rf\left(\frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{c_2\rho}{k_2}}\right)\right]$$

et, en supprimant le facteur $\frac{\mathrm{I}}{\sqrt{t}}$,

$$\frac{\mathrm{L}\rho\alpha}{2} = \sqrt{\frac{k_1c_1\rho}{\pi}}(\Psi^{\mathrm{I}} - \Phi^{\mathrm{I}})e^{-\frac{\alpha^2 c_1\rho}{4k_1}} + \sqrt{\frac{k_2c_2\rho}{\pi}}(\Psi^{\mathrm{II}} - \Phi^{\mathrm{II}})e^{-\frac{\alpha^2 c_2\rho}{4k_2}}$$

ce qui reproduit la solution même de NEUMANN (§ 7), (IV).

13. — On peut se demander s'il n'y aurait pas avantage à choisir z comme fonction inconnue de t et de Θ, la surface de contact étant caractérisée par la valeur constante Θ_f, et les extrémités, par les fonctions données $\Theta_1(t)$, $\Theta_2(t)$; constantes dans l'exemple traité par NEUMANN ou par STEFAN.

Ce changement de la variable indépendante et de la fonction donne, sans difficulté, les équations *non linéaires*

$$\frac{k_1}{c_1\rho}\frac{\partial^2 z_1}{\partial\Theta^2} = \frac{\partial z}{\partial t}\left(\frac{\partial z_1}{\partial\Theta}\right)^2 \qquad \text{glace}$$

$$\frac{k_2}{c_2\rho}\frac{\partial^2 z_2}{\partial\Theta^2} = \frac{\partial z}{\partial t}\left(\frac{\partial z_2}{\partial\Theta}\right)^2 \qquad \text{eau}$$

et à la surface de contact $\Theta = \Theta_f$

$$z_1(t) = z_2(t)$$

$$\frac{1}{k_2}\frac{\partial z_2}{\partial \Theta_2} - \frac{1}{k_1}\frac{\partial z_1}{\partial \Theta_1} = \frac{L\rho}{k_1 k_2}\frac{\partial z_1}{\partial \Theta_1}\frac{\partial z_2}{\partial \Theta_2}\frac{\partial z}{\partial t}.$$

La transformation qui fixe les limites des domaines de z_1 et de z_2, ne facilite en rien la solution.

Et si on présente à un mathématicien, ces nouvelles équations, il songe à les ramener à une forme linéraire, plus facile à étudier quand on ne se préoccupe pas des conditions limites, — et fournit les équations mêmes qui m'ont servi de point de départ (I, § 5) !

14. — *Mur homogène.* — On appelle *mur* l'espace compris entre deux plans parallèles. Soit H la distance des deux plans. Supposons donnée la distribution initiale de température Θ $(z, 0)$ en fonction de z, dans l'intervalle O — H. Pour être maître des conditions frontières, je choisis la solution qui maintient la température *zéro* pour $z = 0$ et, aussi pour $z = H$:

$$\Theta(z, t) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{\pi k t}}\int_0^H \Theta(\gamma, 0)\cdot \mathcal{N}(\gamma, H)d\gamma$$

en posant

$$\mathcal{N}(\gamma, H) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty}\left(e^{-\frac{(z-\gamma-nH)^2 c\rho}{4kt}} - e^{-\frac{(z+\gamma+nH)^2 c\rho}{4kt}}\right)$$

dont les termes se compensent deux à deux pour $z = 0$ et pour $z = H$. A cette intégrale, il faut ajouter celles qui proviennent des frontières

$$\Theta(z, t) = \int_0^t \Theta(0, \tau)e^{-\frac{z^2 c\rho}{4k(t-\tau)}} \times \frac{z\sqrt{c\rho}}{2\sqrt{\pi k}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}}$$
$$+ \int_0^t \Theta(H, \tau)e^{-\frac{(z-H)^2 c\rho}{4k(t-\tau)}} \times \frac{(z-H)\sqrt{c\rho}}{2\sqrt{\pi k}}\frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}}$$

qui donnent 0 pour l'état initial.

Il paraît inutile d'écrire les équations de problème de fusion ; la forme du noyau $\mathcal{N}$, ne permettra évidemment pas de deviner, comme NEUMANN et STEFAN, la loi de propagation $\zeta(t)$ de la surface de fusion, même dans les cas les plus simples où Θ $(\gamma. 0)$, Θ (o, τ), Θ (H, τ) seraient des constantes.

III

15. — *Problème sphérique (Stefan).* — Arrivons au problème sphérique, qui seul, présente avec le problème terrestre assez d'analogies géométriques, pour guider, — si on savait le résoudre — les vues qualitatives et un peu quantitatives, sur la marche de la consolidation profonde de notre globe.

Malheureusement tous les essais sont restés infructueux.

Le problème qui semble le plus simple, serait le problème analogue à celui de NEUMANN. Dans un milieu liquide infini à température uniforme, on refroidit instantanément *un point* à une température inférieure à la température de congélation, et on maintient cette température constante. Il se formera un petit noyau solide sphérique ; on demande comment il se développe, comment croît avec le temps, le rayon de sa surface de congélation.

Si on essaie d'imiter la solution de NEUMANN, on se trouve aussitôt arrêté, parce que la solution sphérique analogue est

$$\frac{1}{r}\left[A + B\,\mathrm{Erf}\cdot\frac{r}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{kt}}\right] + A' ;$$

le dénominateur r gêne toute la suite.

16. — Le problème sphérique isotrope utile, analogue au problème plan, est celui dans lequel la surface $r = R$ d'une sphère d'eau ayant à l'origine du temps une distribution de température isotrope favorable, serait portée brusquement à une température Θ_1 inférieure à la température de solidification, la température au centre étant maintenue constante Θ_0.

On aura dans la glace

(XIX)
$$\frac{k}{c\rho}\left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial\Theta}{\partial r}\right) = \frac{\partial\Theta}{\partial t}$$

dans l'eau

$$\frac{k_1}{c_1\rho_1}\left(\frac{\partial^2\Theta_1}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial\Theta_1}{\partial r}\right) = \frac{\partial\Theta_1}{\partial t}$$

et à la jonction $r = \mathcal{R}$:

(XX) $\Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_s$ constante

avec

$$\text{(XXI)} \qquad \left(+ k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial r} - k_2 \frac{\partial \Theta_2}{\partial r}\right)_{r=\mathfrak{R}} = L\rho \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t}.$$

Il y aurait fusion, si $\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t}$ était positif. Pour que l'épaisseur solidifiée croisse avec le temps, il faut que les températures extrêmes Θ_0, Θ_R et l'état initial soient choisis de telle sorte que $\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t}$ soit négatif.

Dans le problème de fusion, les fonctions données sont

$\Theta_1(R, t)$	glace
$\Theta_2(\gamma, 0)$	eau

et les fonctions cherchées :

$\Theta_1(\gamma, 0)$	glace
$\Theta_2(R, t)$	eau

$\mathfrak{R}(t)$ figure dans les équations XX et XXI, d'une manière qui ôte tout espoir d'en obtenir l'expression par une voie simple.

17. — La formation d'équations intégrales équivalentes — analogues à celles du problème général du mur plan § 14 — est intéressante en elle-même.

La masse est supposée initialement liquide. On refroidit la surface extérieure R, au-dessous du point de fusion ; et on cherche la marche de la surface de séparation du solide et du liquide vers le centre.

Les noyaux utiles sont un peu plus compliqués que pour le problème plan.

Je pose

$$\text{(XXII)} \; N_I\left(\gamma, r, \frac{k_1}{c_1\rho_1}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{c_1\rho_1}{k_1 \pi t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(e^{-\frac{(\gamma - r - nR)^2 c_1\rho_1}{4k_1 t}} - e^{-\frac{(\gamma + r - nR)^2 c_1\rho_1}{4k_1 t}} \right)$$

Pour $r = 0$, N est évidemment nul, et linéaire en r pour r très petit. $\frac{N}{r}$ est donc fini à l'origine, et convient au cas où il n'y a pas de source de chaleur au centre.

A la surface libre, pour $r = R$, N est également nul, un terme n du premier groupe étant compensé par le terme $(n + 2)$ du second groupe.

N est le noyau qui correspond à l'état initial, donné seulement de 0 à R.

Pour la température superficielle donnée, je pose

$$\text{(XXIII)} \quad M_I\left(r, t-\tau, \frac{k_1}{c_1\rho_1}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{\pi k}}\frac{1}{(t-\tau)^{3/2}}\left[e^{-\frac{(r-R)^2c_1\rho_1}{4k_1(t-\tau)}} - e^{-\frac{(r+R)^2c_1\rho_1}{4k_1(t-\tau)}}\right]$$

avec 2 termes seulement.

M_I est toujours nul au centre, et linéaire en r, au voisinage, ce qui laissera la température finie au centre.

Mêmes formes N_{II}, M_{II} $\left(\text{avec } \frac{k_2}{c_2\rho_2}\right)$ pour l'eau centrale.

18. — Je prends pour la glace (I) :

$$\text{(XXIV)} \qquad \theta^{I}(r, t) = \frac{1}{r}\int_0^{R} \gamma\Psi_I(\gamma, 0)N_I d\gamma + \frac{1}{r}\int_0^{t} R\Phi_I(R, \tau)M_I d\tau.$$

La température superficielle est donnée Φ_I $(R_1 t)$; mais comme la glace n'existait pas encore au temps $t = 0$, la température initiale Ψ_I $(r, 0)$ est une inconnue du problème.

Pour l'eau (II) il y a permutation des fonctions connue et inconnue. La distribution initiale Φ_{II} $(r, 0)$ est connue ; mais la température à la surface R, qui cesse d'être liquide dès le début, Ψ_{II} (R, t) est une inconnue du problème.

J'écris donc

$$\text{(XXV)} \qquad \theta^{II}(r, t) = \frac{1}{r}\int_0^{R} \gamma\Phi_{II}(\gamma, 0)N_{II} d\gamma + \frac{1}{r}\int_0^{t} R\Psi_{II}(R, \tau)M_{II} d\tau.$$

Les fonctions Ψ_I, Ψ_{II} et $\mathcal{R}(t)$ devront être déterminées par ces deux équations XXIV, XXV, dont les 4 noyaux sont connus, et par les 3 équations XX, XXI, à la surface de solidification $r = \mathcal{R}\ (t)$.

La solution du problème plan n'a été devinée que dans le cas où l'épaisseur liquide initiale était infinie, ce qui réduisait à un seul terme chacun des noyaux équivalents à N et M. Mais si l'épaisseur d'eau à congeler était finie, la condition thermique à la 2e surface introduirait dans le problème plan un développement en série comme noyau, — et l'impuissance du mathématicien resterait la même que dans le problème sphérique.

Même dans le cas le plus simple : température initiale de l'eau Φ_{II} uniforme et température superficielle de la glace Φ_I constante, — la complication des noyaux, et l'ignorance sur les fonctions Ψ_{II}, Ψ_I, nous laissent complètement désarmés.

19. — Peut être serait-il moins difficile d'attaquer les 5 équations d'une manière une peu différente, parce que les fonctions inconnues seraient moins engagées sous des signes algébriques. Ce serait de se donner arbitrairemet une loi de propagation de la solidification $\mathcal{R}$ (t), et de chercher à quel groupe d'états initiaux et de températures à la surface R, cette loi $\mathcal{R}$ (t) serait adaptée. On pourrait évidemment choisir, en outre, l'une des 4 fonctions Φ, Ψ ; par exemple prendre Φ_{I} (température superficielle de la glace) constante.

20. — La présence des deux fonctions inconnues Ψ_{I}, Ψ_{II}, semble une complication.

On pourrait évidemment tirer des intégrales de la chaleur, une forme de solution satisfaisant directement aux équations XX, c'est-à-dire, fournissant l'état du liquide intérieur à une surface isotherme (Θ_f) mobile $(\mathcal{R}\ (t))$, et l'état de la glace entre la même surface isotherme mobile et la sphère R maintenue à température connue. Mais je n'ai réussi à formuler de cette manière rien qui mérite d'être transcrit.

21. — *Conclusion.* — Voici donc un problème celui de la propagation isotrope de la solidification par conductibilité, inattaquable par les méthodes que les mathématiciens ont déjà fournies aux physiciens.

Toutes les difficultés proprement physiques du problème ont été supprimées. Il ne reste que le squelette de la question. Mais, le fait que le corps est limité, soit entre 2 plans, soit entre le centre et le rayon R, impose aux noyaux N, M, une forme compliquée qui interdit toute divination.

Surtout, *l'inconnue est le déplacement d'une frontière mobile.* Aucune des méthodes en usage parmi les mathématiciens, ne s'adapte (même sans exigences de rigueur) à l'attaque de semblables problèmes.

M. B.

Note I. — Pour toutes les formules utilisées dans cet article, — dues à FOURIER et LAPLACE, — ou POISSON — il est commode de se reporter à un memento très bien établi par sir W. THOMSON vers 1850 pour son usage personnel : « Compendium of the Fourier mathematics for the conduction of heat in solids... » *Mat. Phys. Papers*, t. II, p. 41 à 60 ; voir aussi p. 63-65.

On consultera avec intérêt :

LAPLACE. — Mém. sur divers points d'analyse, *Journal de l'Ec. Pol.*, XVe cahier (en particulier p. 235-244, et en genéral : *Œuvres*.

FOURIER. — *Théorie de la Chaleur* et *Œuvres*.

POISSON. — *Théorie Mathém. de la Chaleur* et *Œuvres*.

RIEMANN-WEBER (1901). — *Die partiellen Differentialgleichungen der Mat. Phys.*, t. II.

J'ai mis à contribution ces diverses sources pour constituer le Memento qui suit.

A. — DÉBIT DE CHALEUR DONNÉ A LA FRONTIÈRE

Plan. — Une source plane *instantanée*, qui fournit à l'époque $t = 0$ la quantité de chaleur q par unité de surface, à un solide primitivement à la température uniforme Θ_0 — et cesse aussitôt — produit dans ce solide une distribution de température

$$\Theta(x, t) - \Theta_0 = q \frac{e^{-\frac{x^2 c\rho}{4kt}}}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{c\rho}{kt}}.$$

Point. — Une source ponctuelle (à l'origine) *instantanée*, qui fournit la quantité totale de chaleur Q et cesse aussitôt, produit dans tout le solide primitivement à Θ_0 une distribution isotrope de températures

$$\Theta(r, t) - \Theta_0 = \frac{Q}{c\rho} \times \frac{e^{-\frac{r^2 c\rho}{4kt}}}{8\pi^{3/2}} \left(\frac{c\rho}{kt}\right)^{3/2}.$$

Sphère. — Une source sphérique (rayon R) *instantanée*, qui fournit la quantité totale de chaleur Q, et cesse aussitôt, produit dans tout le solide, primitivement à Θ_0, une distribution isotrope

$$\Theta(r, t) - \Theta_0 = \frac{Q}{c\rho} \frac{e^{-\frac{(r-R)^2 c\rho}{4kt}} - e^{-\frac{(r+R)^2 c\rho}{4kt}}}{8\pi^{3/2} R r} \times \sqrt{\frac{c\rho}{kt}}.$$

Grâce aux deux exponentielles, la température à l'origine ($r = 0$) reste finie et égale à

$$\Theta_0 + \frac{Q}{8} \left(\frac{c\rho}{\pi kt}\right)^{3/2} e^{-\frac{R^2 c\rho}{4kt}}.$$

B. — TEMPÉRATURE DONNÉE A LA FRONTIÈRE

Plan. — Le plan $x = 0$, primitivement à la température o est porté brusquement à la température Θ_1.

La température était *0* partout. La température devient

$$\Theta = \Theta_1 \cdot [1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{kt}}} e^{-q^2} dq].$$

Renversons la température Θ_1 au bout du temps τ très court. Après ce renversement, la température à l'origine ($x = 0$) est redevenue *zéro*, et elle est partout

$$\Theta = \Theta_1 e^{-\frac{x^2 c\rho}{4kt}} \times \frac{x}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{kt}}\frac{\tau}{t}.$$

(forme obtenue d'une tout autre manière par W. THOMSON en 1855, t. II, p. 65.

On tire facilement de là, que si, dans le milieu indéfini à 0°, le plan $x = X$ est porté aux températures Θ_1 (X, τ) à partir du temps $\tau = 0$, la température d'un plan x quelconque, à l'époque t est

$$\Theta(x, t) = \frac{|x - X|}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{c\rho}{k}} \int_0^t \Theta_1(X, \tau) e^{-\frac{c\rho(x-X)^2}{4k(t-\tau)}} \frac{d\tau}{(t-\tau)^{3/2}}.$$

C. — ÉTAT INITIAL DONNÉ

Plans. — La solution est due à LAPLACE (*Mém. sur divers points d'Analyse*).

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F\left(x + 2q\sqrt{\frac{kt}{c\rho}}\right) e^{-q^2} dq.$$

L'état initial Θ $(x, 0)$ est F (x), comme on le vérifie facilement. On s'assure facilement aussi — en dérivant sous le signe $\int$ et intégrant par parties la dérivée par rapport au temps, — que l'équation aux dérivées partielles est satisfaite.

Espace indéfini du côté $x > 0$. — La température initiale n'est connue que du côté positif ; d'autre part, il est commode, pour le libre choix

de la condition frontière, de rendre constamment nulle la température à l'origine. C'est ce qu'on obtient en prenant F (— x) = — F (x),

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[- \int_{-\infty}^{\frac{x}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{kt}}} F\left(x - 2q\sqrt{\frac{kt}{c\rho}}\right) e^{-q^2} dq + \int_{-\frac{x}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{kt}}}^{\infty} F\left(x + 2q\sqrt{\frac{kt}{c\rho}}\right) e^{-q^2} dq \right]$$

ou, ce qui revient au même :

$$\Theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{c\rho}{\pi kt}} \int_0^{\infty} F(\gamma, 0) \left[e^{-\frac{(x-\gamma)^2 c\rho}{4kt}} - e^{-\frac{(x+\gamma)^2 c\rho}{4kt}} \right] d\gamma.$$

Remarque. — Cette transformation de l'exposant, avec changement de la variable d'intégration (ou v. v.) est constamment utilisée pour reconnaître les valeurs limites des intégrales, dans la théorie de la chaleur.

On passe sans difficulté de cette dernière forme au noyau N du mur homogène § 14.

Sphère. — La distribution isotrope ne fait connaître les températures initiales F (γ, 0) que pour $r > 0$. On prendra donc, si l'espace a une étendue infinie

$$\Theta = \frac{1}{2r}\sqrt{\frac{c\rho}{\pi kt}} \int_0^{\infty} \gamma F(\gamma, 0) \left[e^{-\frac{(\;-\gamma)^2 c\rho}{4kt}} - e^{-\frac{(r+\gamma)^2 c\rho}{4kt}} \right] d\gamma.$$

La température reste finie à l'origine, où il n'a y pas de source de chaleur.

Si la sphère est limitée par une surface de rayon R, l'espace intérieur ($0 \leqslant r \leqslant R$) est comparable au mur plan. D'où la forme de série pour le noyau relatif à l'état initial (§ 17, § 18).

(Deux conférences données à l'Institut H. Poincaré le 13 et 16 Mai 1929 et rédigées par M. Coulomb).

Imprimerie des Presses Universitaires de France, Paris-Saint-Amand. — 9-5-1931.

Prix du fascicule : **35** *francs*

Abonnement : un volume de quatre fascicules : **120** *francs*